DIE ATOME

VON

JEAN PERRIN

PROFESSOR DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE
AN DER FACULTÉ DES SCIENCES IN PARIS

with authorisation of writing German editing.

MIT AUTORISATION DES VERFASSERS DEUTSCH HERAUSGEGEBEN

VON

DR. A. LOTTERMOSER

A. O. PROFESSOR AN DER SÄCHSISCHEN
TECHNISCHEN HOCHSCHULE DRESDEN

DRITTE ERWEITERTE AUFLAGE

MIT SECHZEHN ABBILDUNGEN IM TEXT

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1923

DEM ANDENKEN

NOËL BERNARDS

Vorwort des Verfassers.

Zwei Arten instinktiver geistiger Betätigung haben für die Entwickelung der physikalischen Wissenschaften eine hervorragende Rolle gespielt.

Die eine derselben offenbart sich schon beim Kinde, welches, wenn es einen Gegenstand in der Hand hält, sehr wohl weiß, was sich ereignet, wenn es denselben losläßt. Es hat vielleicht diesen Gegenstand noch niemals in die Hand genommen, wenigstens jedenfalls nicht genau in derselben Art und Weise; aber es kennt die immer wiederkehrende Empfindung, daß Gegenstände, die es in der Hand gehalten hatte, dann zu Boden gefallen sind, wenn es sie losgelassen hatte. Männer wie Galilei oder Carnot, welche in ganz außerordentlichem Maße diese Intelligenz der Analogien besaßen, haben auf diese Weise durch progressive, zugleich geistvolle und kühne Verallgemeinerung aus experimentellen Beziehungen die Energetik abgeleitet.

Sie haben zunächst beobachtet, oder besser gesagt, wir haben alle beobachtet, nicht nur, daß ein Gegenstand zu Boden fällt, wenn man ihn losläßt, sondern auch, daß derselbe nicht von allein wieder emporsteigt, wenn er einmal auf der Erde sich befindet. Man muß bezahlen, wenn man einen Aufzug aufsteigen lassen will, und man muß um so mehr bezahlen, je schwerer dieser Aufzug ist und je höher er steigt. Wohl verstanden besteht der wahre Preis nicht in einer Geldsumme, sondern in einem wirklichen äußeren Äquivalent (Senkung einer Wassermasse, Verbrennung von Kohle, chemische Umsetzungen), für welches dieses Geld nur ein Symbol ist.

Hatte man das einmal festgestellt, so mußte man naturgemäß bestrebt sein, so wenig wie möglich zu bezahlen. Wir können z. B. mit Hilfe einer Welle 1 Tonne um 1 m heben, wenn wir 100 kg um 10 m senken; ist es möglich, eine Maschine zu konstruieren, welche für denselben Preis (Senkung von 100 kg um 10 m), 1200 kg um 1 m zu heben gestattet?

Galilei erkannte, daß das in Summa auf dasselbe hinausläuft, als wenn man sagt, daß unter gewissen Bedingungen 200 kg sich ohne äußeres Äquivalent, „also um Nichts“, um 1 m erheben können. Wenn wir dies nicht für möglich halten, so müssen wir die Äquivalenz der Mechanismen, welche die Hebung eines Gewichtes durch Senkung eines anderen Gewichtes erkaufen, annehmen.

Ebenso (und diese verallgemeinerte Beobachtung zeigt die gesamte Kalorimetrie) findet man stets, wenn man Eis durch Abkühlung von Quecksilber von 100^0 auf 0^0 schmilzt, 42 g geschmolzenen Eises für 1 kg angewendeten Quecksilbers, gleichgültig, ob man beide Substanzen in Berührung miteinander bringt, oder mit Hilfe der Strahlung oder auf eine andere Weise arbeitet (unter der Bedingung, daß der ganze Vorgang in der Schmelzung des Eises und der Abkühlung des Quecksilbers von 100^0 auf 0^0 besteht). Noch lehrreicher waren aber jene Versuche, bei denen man unter Mitwirkung der Reibung eine Erwärmung durch Senkung eines Gewichtes hervorbrachte (Joule). Man kann den Mechanismus, welcher die beiden Erscheinungen miteinander verknüpft, noch so grundverschieden einrichten, man findet unveränderlich 1 große Kalorie für eine Senkung von 428 kg um 1 m.

Nach und nach ist man so auf den ersten Hauptsatz der Thermodynamik gekommen, dem man, wie ich glaube, folgende Form geben kann:

Wenn man durch irgendeine Vorrichtung zwei Vorgänge so miteinander verknüpfen kann, daß jeder von ihnen das einzige Äquivalent des anderen ist, so kann es niemals eintreten, wie man auch die angewendete Vorrichtung ändern mag, daß man als äußere Wirkung des einen dieser Vorgänge zunächst den anderen und obendrein noch einen weiteren Vorgang erhält, welcher einen Gewinn darstellt.[1]

Ohne uns zu sehr in Einzelheiten verlieren zu wollen, sei doch noch ein Vorgang der gleichen Art erwähnt, welchen Sadi Carnot angewendet hat, um auf den gemeinschaftlichen Charakter aller durch Wärme betriebenen Maschinen hinzuweisen. Er beobachte, daß die Erzeugung von Arbeit hierbei „immer von dem Übergang der Wärme von einem Körper, dessen Temperatur höher ist, auf einen anderen, dessen Temperatur tiefer ist“, begleitet ist. Und man weiß, daß aus dieser Beobachtung, wenn man sie in geeigneter Weise verwertet, der zweite Hauptsatz der Thermodynamik hervorgeht.

Um zu dem einen oder dem anderen dieser Hauptsätze zu gelangen, hat man Analogien herangezogen, hat Resultate von Versuchen verallgemeinert, aber bei diesen Überlegungen und Lehrsätzen haben nur Gegenstände, welche beobachtet werden können, und Versuche, welche

[1] Es sei denn, daß dieser weitere Vorgang von der Art ist, daß er in der einen oder anderen Richtung verlaufen kann, ohne daß es eines äußeren Äquivalentes bedürfte (nach einem Gesetze von Joule ist ein solcher Vorgang die isotherme Volumenänderung einer Gasmasse.) In diesem Falle kann übrigens der Gewinn noch als Null angesehen werden.

tatsächlich ausgeführt werden können, mitgewirkt. So hat Wi. Ostwald mit Recht den Ausspruch tun können, daß es in der Energetik keine Hypothesen gibt. Ohne Zweifel wird man sofort, wenn man eine neue Maschine erfindet, behaupten können, daß sie nicht Arbeit erzeugen kann, aber man kann sich auch augenblicklich von der Richtigkeit dieser Behauptung überzeugen, und man kann eine Behauptung, welche, sobald sie aufgestellt ist, sofort durch den Versuch geprüft werden kann, nicht als Hypothese bezeichnen.

Es gibt aber umgekehrt Fälle, bei denen die Hypothese instinktiv und fruchtbar ist. Wenn wir eine Maschine studieren, so begnügen wir uns nicht damit, über die sichtbaren Teile nachzudenken, welche übrigens allein für uns dann Wirklichkeit besitzen, wenn wir die Maschine nicht auseinandernehmen können. Gewiß beobachten wir nach besten Kräften diese sichtbaren Bestandteile, aber wir suchen auch eine Ahnung davon zu erlangen, welche verborgenen Getriebe und Organe die sichtbaren Bewegungen erklären könnten.

Dieses Ahnen der Existenz oder der Eigenschaften von Gegenständen, welche sich noch außerhalb unseres Wahrnehmungsvermögens befinden, diese Erklärung des komplizierten Sichtbaren durch das einfache Unsichtbare, das ist die Form der intuitiven (anschauenden) Intelligenz, der wir durch Männer wie Dalton oder Boltzmann die Atomistik verdanken. Dieses Buch soll dieselbe zum Gegenstand haben.

Es versteht sich von selbst, daß die Methode der Anschauung (intuitive Methode) sich ebenso nicht nur auf die Atomistik zu beschränken hat, wie die Methode der Schlußfolgerung (induktive Methode) sich nicht nur auf die Energetik beschränken darf. Es wird vielleicht eine Zeit kommen, wo man die Atome endlich direkt wahrnehmen und ebenso leicht beobachten kann, wie heutigentages die Mikroben. Dann wird der Geist der heutigen Atomisten auf diejenigen übergegangen sein, welche die Fähigkeit geerbt haben, hinter der experimentell erreichbaren Wirklichkeitsgrenze, die dann viel weiter gerückt sein wird, irgendeine andere verborgene Struktur des Universums zu ahnen.

Ich möchte nicht, wie es häufig getan wurde, auf Kosten der anderen eine dieser beiden Untersuchungsmethoden empfehlen. Gewiß hat während der letzten Jahre die Intuition über die Induktion die Oberhand gewonnen, um die Energetik selbst durch Anwendung von statistischen, der Atomistik entlehnten Verfahren aufzufrischen. Aber diese größere Fruchtbarkeit kann sehr leicht nur vorübergehend sein, und ich sehe den Grund nicht ein, warum man es für unwahrscheinlich halten sollte, daß man später eine Reihe schöner Erfolge wird aufweisen können, bei denen keine unbeweisbare Hypothese eine Rolle gespielt hat.

Die Induktion und Intuition haben bis jetzt, ohne daß eine logische Notwendigkeit vorgelegen hätte, von zwei schon den griechischen Philosophen geläufigen Begriffen, dem der Raumerfüllung (oder des Kontinuierlichen) und dem der Leere (oder des Diskontinuierlichen) nebeneinander Gebrauch gemacht.

Hierzu möchte ich mehr für den Leser, welcher dieses Buch eben aus der Hand gelegt hat, als für den, welcher es erst beginnen will, einige Bemerkungen machen, welche vielleicht hinsichtlich einer objektiven Rechtfertigung gewisser logischer Erfordernisse der Mathematiker einiges Interesse bieten.

Wir wissen alle, wie man Anfängern, bevor man ihnen eine strenge Definition gibt, eine Vorstellung von dem Begriffe der Kontinuität[1]) geben kann. Man zeichnet vor ihren Augen eine saubere Kurve und sagt, während man ein Lineal an sie anlegt: „Sie sehen, daß sie in jedem Punkte eine Tangente besitzt". Oder weiter sagt man, wenn man ihnen eine Vorstellung von dem schon mehr abstrakten Begriffe der wahren Geschwindigkeit eines sich bewegenden Körpers in einem Punkte seiner Bahn geben will: „Sie verstehen gewiß, daß die mittlere Geschwindigkeit zwischen zwei benachbarten Punkten dieser Bahn schließlich sich nicht mehr in wahrnehmbarem Maße ändert, wenn sich diese Punkte einander unendlich nahe kommen". Und mancher Gebildete übersieht, wenn er auch sich bewußt ist, daß dies für gewisse uns geläufige Bewegungserscheinungen ebenso zuzutreffen scheint, daß hier große Schwierigkeiten vorhanden sind.

Nichtsdestoweniger haben es die Mathematiker sehr wohl begriffen, daß diese sogenannten geometrischen Überlegungen recht wenig streng sind, und daß es z. B. laienhaft ist, durch Zeichnung einer Kurve dartun zu wollen, daß jede stetige Funktion, einen Differentialquotienten besitzt. Wenn auch die Funktionen mit Differentialquotienten die einfachsten und am leichtesten zu behandelnden sind, so bilden sie doch die Ausnahme; oder, wenn man eine geometrische Ausdrucksweise vorzieht: die Kurven welche keine Tangente besitzen, sind die Regel, und die höchst regelmäßigen Kurven, wie der Kreis, sind zwar sehr interessante, aber ganz spezielle Fälle.

Zunächst scheinen derartige Einschränkungen nur eine reine Geistesübung zu sein, sie scheinen zwar ohne Zweifel geistreich, aber schließlich künstlich und unfruchtbar zu sein, man hat das Gefühl, daß der Wunsch nach einer vollkommenen wissenschaftlichen Strenge zur Sucht geworden sei. Und in den meisten Fällen denken diejenigen, denen gegenüber man von Kurven ohne Tangenten oder von Funktionen ohne Differentialquotienten spricht, daß augenscheinlich die Natur gar nicht derartig

[1]) Stetigkeit. (Anm. d. Herausgebers.)

komplizierte Fälle bietet, daß man auf einen solchen Gedanken kommen könnte.

Indessen ist gerade das Gegenteil der Fall, und die Logik der Mathematiker hat diese Fälle der Wirklichkeit viel näher gerückt als die praktischen Darlegungen der Physiker. Das kann man schon verstehen, wenn man sich ohne vereinfachende Annahmen gewisse durchaus experimentelle Ergebnisse vor Augen hält.

Solche experimentelle Befunde bietet das Studium der Kolloide in Hülle und Fülle. Wir wollen z. B. eine jener weißen Flocken beobachten, die man erhält, wenn man Seifenwasser mit Kochsalz versetzt. Von weitem scheint ihre Oberfläche scharf umrissen zu sein, sobald man sich aber nähert, verschwindet diese Schärfe. Das Auge vermag keine Tangente mehr an einen Punkt der Oberfläche anzulegen: eine Gerade die bei oberflächlicher Betrachtung eine solche darzustellen scheint, könnte bei näherer Prüfung ebensogut senkrecht oder schräg zur Oberfläche stehen. Wenn man eine Lupe, ein Mikroskop zur Untersuchung heranzieht, bleibt die Unsicherheit ebensogroß; denn jedesmal, wenn man die Vergrößerung steigert, sieht man neue Unebenheiten auftreten, ohne daß man jemals den scharfen und für das Auge beruhigenden Eindruck gewönne, den beispielsweise eine polierte Stahlkugel darbietet. Wenn diese Kugel als ein nützliches Bild der klassischen Kontinuität angesehen werden kann, so gibt uns folgerichtig unsere Flocke eine Vorstellung von dem allgemeineren Begriffe der *Funktionen ohne Differentialquotienten*.

Dabei muß man im Auge behalten, daß die Unsicherheit wegen der Lage einer in einem Punkte der Oberfläche anzulegenden Tangentialebene durchaus nicht von derselben Größenordnung ist, wie die Unsicherheit, der man bei der Errichtung einer Tangente an einem Küstenpunkt der Bretagne begegnet, je nachdem man hierfür eine Karte von dem oder jenem Maßstabe anwendet. Je nach dem Maßstabe wird die Lage der Tangente eine andere sein, aber in jedem besonderen Falle wird man eine solche konstruieren können. Das kommt daher, daß die Karte eine nach Übereinkunft hergestellte Zeichnung ist, in der gemäß ihrer Herstellung jede Linie eine Tangente besitzt. Im Gegensatze hierzu liegt es im wesentlichen Charakter unserer Flocke (und ebenso auch schließlich in dem der Küste, wenn man sie selbst, anstatt sie auf der Karte zu studieren, in der Natur aus größerer oder kleinerer Entfernung betrachtet) daß man bei jedem Maßstabe der Betrachtung Einzelheiten vermutet, ohne sie ganz genau zu erkennen, welche die Feststellung einer Tangente vollkommen verhindern.

Wir bleiben noch vollkommen in der experimentellen Wirklichkeit, wenn wir mit Hilfe des Mikroskops die Brownsche Bewegung beobachten,

welche jedes kleine in einem Medium in Suspension befindliche Teilchen hin und her bewegt. Um an seine Bahn eine Tangente anzulegen, müßten wir einen wenigstens annähernden Grenzwert für die Gerade finden, welche die Stellungen dieses Teilchens in zwei sehr nahe nebeneinanderliegenden Zeitpunkten miteinander verbindet. Nun, soweit man diese Untersuchung durchführen kann, verändert sich diese Richtung fortwährend, wenn man die Zeitdauer zwischen zwei Beobachtungen immer mehr abkürzt. Aus dieser Untersuchung kann der unvoreingenommene Beobachter nur die Vorstellung von der Funktion ohne Differentialquotienten und nicht im geringsten von einer Kurve mit Tangente ableiten.

Ich habe zunächst von einer Oberfläche oder Kurve gesprochen, weil man für gewöhnlich Kurven benutzt, um den Begriff des Kontinuierlichen darzustellen. Es ist aber logisch gleichwertig und physikalisch allgemeiner, wenn man untersucht, in welcher Weise irgendeine Eigenschaft, wie die Dichte oder die Farbe eines gegebenen Stoffes, von Punkt zu Punkt sich ändert. Hier werden wir die gleiche Art von Schwierigkeiten auftreten sehen.

Die früher allgemein übliche Ansicht war sicher die, daß man irgendwelchen Gegenstand in kleine, praktisch homogene Teile zerlegen könne. Man nahm, mit anderen Worten, an, daß die Unterschiedsmerkmale an einem gewissen Oberflächenteile der Materie um so geringer und schwächer werden, je kleiner dieser Oberflächenanteil wird.

Weit entfernt, daß diese Auffassung durch die Erfahrung bedingt worden sei, möchte ich vielmehr zu sagen wagen, daß sie ihr nur selten entspricht. Mein Auge sucht vergeblich nach einer kleinen „praktisch homogenen“ Gegend auf meiner Hand, auf dem Tische, auf dem ich schreibe, an den Bäumen oder auf der Sonne, welche ich von meinem Fenster aus sehe. Und wenn ich, ohne allzu heikel zu sein, schließlich z. B. auf einem Baumstamme eine nahezu homogene Stelle abgegrenzt habe, so genügt es, mich etwas zu nähern, um auf der rauhen Rinde Einzelheiten erkennen zu können, die ich vorher nur vermutete, und um von neuem andere Einzelheiten zu ahnen. Wenn dann mein Auge allein nicht mehr ausreicht, wird die Lupe, das Mikroskop, von denen jedes uns Teile des Körpers bei immer stärkerer Vergrößerung zeigt, von neuem und immer von neuem Einzelheiten enthüllen; und wenn ich dann endlich die praktische Grenze des Auflösungsvermögens erreicht habe, wird das von mir wahrgenommene Bild viel mehr Unterschiedsmerkmale aufweisen als das, welches ich mit bloßem Auge wahrnahm. Man weiß ja tatsächlich, daß eine lebende Zelle weit davon entfernt ist, homogen zu sein, daß man an ihr eine verwickelte Struktur von Fasern und Körnchen entdeckt, welche

von einem unregelmäßigen Plasma umgeben sind, in dem das Auge zwar Einzelheiten ahnt, sich aber vergeblich bemüht, dieselben deutlich zu bestimmen. So erscheint das Stück Materie, von dem man zunächst hoffen konnte, daß es annähernd wenigstens homogen sein würde, unendlich zusammengesetzt, schwammartig, und wir haben durchaus keinen Anhalt dafür, daß wir beim weiteren Vordringen endlich auf „Homogenität" oder doch wenigstens auf Materie stoßen würden, deren Eigenschaften sich regelmäßig von einem Punkte zum anderen ändern.

Und nicht nur die lebende Materie befindet sich in diesem schwammartigen, unendlich kompliziert zusammengesetzten Zustande. Die Holzkohle, welche man aus der eben untersuchten Baumrinde durch trockene Destillation erhalten kann, hat sich ebenfalls als schwammförmiges Gebilde erwiesen. Die Pflanzenerde, selbst die meisten Gesteine scheinen nicht leichter in kleine homogene Teile zerlegbar zu sein. Und wir finden schließlich, daß nur Kristalle wie der Diamant, Flüssigkeiten wie das Wasser, oder Gase als Beispiel wirklich stetiger Materie anzusehen sind. Es stammt also der Begriff des Stetigen von einer sorgfältigen, aber im ganzen willkürlichen Auswahl unter den Ergebnissen unserer Untersuchungen.

Man muß übrigens im Auge behalten, daß man oft die Eigenschaften eines untersuchten Gegenstandes sehr anschaulich durch stetige Funktionen darstellen kann, obgleich eine aufmerksame Beobachtung derselben im allgemeinen eine ganz unregelmäßige Beschaffenheit dieses Gegenstandes offenbart. Obgleich das Holz eine schwammförmige Struktur hat, spricht man doch zweckmäßig von der Oberfläche eines Balkens, den man zeichnen will, oder von dem Raume, den ein Floß einnimmt. Mit anderen Worten: bei gewissen Größenverhältnissen und gewissen Arten der Untersuchung kann das regelmäßige Stetige wohl die Erscheinung richtig wiedergeben, und zwar ungefähr in der Art wie eine Zinnfolie, in die ein Schwamm eingewickelt ist, dessen Oberfläche annähernd folgt, aber diese nicht in allen zarten und komplizierten Einzelheiten erkennen läßt.

* * *

Wenn wir uns schließlich nicht mehr auf die bisherige Vorstellung von dem Universum beschränken, und wenn wir der Materie eine solche unendlich feine, körnchenartige Struktur zuschreiben, wie sie uns die durch die Atomistik erzielten Resultate aufdrängen, so werden wir die Möglichkeit einer strengen Anwendung der mathematischen Stetigkeit auf die Wirklichkeit sich in sehr eigenartiger Weise wandeln sehen.

Das trifft z. B. für den Fall zu, daß man über die Art und Weise nachdenkt, wie man in einem bestimmten Punkt und Augenblicke die Dichte eines kompressiblen Mediums (z. B. der Luft) zu definieren hat. Man

teilt sich eine Kugel vor, deren Volumen v, deren Zentrum dieser Punkt ist, und welche in dem gegebenen Augenblicke eine Masse m enthält. Der Quotient $^m/_v$ ist dann die mittlere Dichte in dieser Kugel, und man versteht unter der wahren Dichte den Grenzwert dieses Quotienten. Das kommt auf dasselbe hinaus, als wenn man sagt, daß in dem gegebenen Augenblicke die mittlere Dichte in der kleinen Kugel praktisch konstant ist, wenn das Volumen unterhalb eines gewissen Wertes bleibt. Und tatsächlich ändert sich diese mittlere Dichte, welche vielleicht noch sehr verschieden für Kugeln von der Größe von 1 cbm und 1 ccm ist, nicht mehr um 0,000001, wenn man von 1 ccm zu 0,001 cmm übergeht. Indessen vollziehen sich selbst innerhalb dieser Volumengrenzen (deren Abstand übrigens sehr von den Bewegungsbedingungen des Mediums abhängt) unregelmäßige Änderungen von der Größenordnung 0,000000001.

Wir wollen das Volumen noch weiter vermindern. Weit entfernt, daß diese Schwankungen immer weniger beträchtlich würden, werden sie vielmehr immer größer und ungeordneter. Unter Größenverhältnissen, bei denen die Brownsche Bewegung sehr lebhaft geworden ist, sagen wir für 0,1 μ^3, kommen dieselben (in Luft) schon nahe an 0,001 heran; sie erreichen $^1/_5$, wenn der Radius des Kügelchens, welches wir uns vorgestellt haben, die Größenordnung von 0,01 μ annimmt.

Gehen wir noch einen Schritt weiter: dieser Radius soll die Größenordnung des Molekularradius annehmen. Dann befindet sich im allgemeinen (wenigstens bei einem Gase) unser Kügelchen vollkommen in dem zwischen den Molekülen befindlichen leeren Raume, und die mittlere Dichte bleibt hier Null: die wahre Dichte ist an dem gegebenen Punkte Null. Aber einmal unter vielleicht tausend Fällen wird sich dieser Punkt im Innern eines Moleküles befinden, und die mittlere Dichte wird dann der des Wassers vergleichbar werden, d. h. tausendmal so groß als der Wert, den man gewöhnlich für die wahre Dichte des Gases einsetzt.

Wir wollen unser Kügelchen noch weiter verkleinern. Bald, mit Ausnahme von sehr seltenen Fällen, wird sich dasselbe infolge der außerordentlich lückenhaften Beschaffenheit der Atome im leeren Raume befinden und dort bleiben: hier in dem gewählten Punkte ist die wahre Dichte noch Null. Wenn indessen, was unter Millionen Fällen nur einmal vorkommt, der gegebene Punkt sich im Innern eines Korpuskels oder

auf Kontinuität stößt, aber wahrscheinlicher (besonders im Atomkerne, an dem die Radioaktivität einen äußerst komplizierten Bau enthüllt) wird die mittlere Dichte und ebenso auch die wahre Dichte wieder den Wert Null annehmen und Null bleiben, ausgenommen für gewisse sehr seltene Stellungen, bei denen sie ungeheuer viel größere Werte als vorhin annehmen wird.

Kurz, das von der Atomistik geforderte Resultat ist das folgende: die Dichte ist überall Null außer in einer unendlichen Zahl isolierter Punkte, in denen sie einen unendlich großen Wert annimmt.[1])

Man kann ähnliche Überlegungen für alle Eigenschaften anstellen, welche wie die Geschwindigkeit, der Druck und die Temperatur für unser Wahrnehmungsvermögen regelmäßig und stetig erscheinen. Und wir sehen dieselben immer unregelmäßiger werden, in dem Maße, als wir das immer unvollkommene Bild, welches wir uns vom Universum machen, vergrößern. Die Dichte war in jedem Punkte mit einigen Ausnahmen Null; oder allgemeiner, die Funktion, welche die studierte physikalische Eigenschaft (sagen wir das elektrische Potential) darstellt, ist bezüglich des zwischen der Materie befindlichen leeren Raumes stetig, d. h. enthält eine unendliche Menge singulärer Punkte, deren Studium uns mit Hilfe mathematischer Überlegungen möglich ist.[2])

Will man sich von dem Universum eine Vorstellung machen, so hat man es sich als eine unendliche, diskontinuierliche Materie, als stetigen Äther, welcher durch winzige Gestirne unterbrochen wird, zu denken,

---

1) Ich habe die Frage vereinfacht. In Wirklichkeit spielt auch die Zeit eine Rolle, und die mittlere Dichte, wie sie in einem kleinen Volumen v, welches den gegebenen Punkt in einem gegebenen Augenblicke enthält, muß sich auf eine kleine Zeitdauer τ, welche diesen Augenblick enthält, beziehen. Die mittlere Masse in dem Volumen v während der Zeit τ muß dann die Form haben $\frac{1}{\tau}\int_0^\tau m\,dt$, und die mittlere Dichte ist der zweite Differentialquotient nach dem Volumen und der Zeit. Seine Darstellung durch eine Funktion mit zwei Veränderlichen würde darauf hinweisen, daß es sich um unendlich rauhe Oberflächen handelt.

2) Diejenigen, welche sich für dieses Studium interessieren, werden großen

'enn man nicht mit J. H. Rosny sich vergegenwärtigt, daß jede Formel, ɔ umfassend sie auch ist, welche nicht auch die unbegrenzte Mannigfaltig-eit mit umfaßt, leider jede Bedeutung verliert, wenn man weit von den ·edingungen abgeht, unter denen sich unsere Kenntnis gebildet hat.

Das, was wir eben durch Betrachtung eines Körpers, welcher immer ıehr zum Punkte zusammenschwindet, unserem Verständnis näher ge-racht haben, können wir auch auf eine zu immer größeren Dimensionen nwachsende Kugel übertragen, indem wir in unsere Betrachtung einen 'laneten, das Sonnensystem, Gestirne und Nebelflecke einbeziehen. Und wir aben dabei dieselbe Empfindung, der Pascal Ausdruck verlieh, als er uns en Menschen, „welcher zwischen zwei Unendlichkeiten schwebt", beschrieb.

Man wird es mir nicht verdenken, daß ich unter der Zahl derer, velche mit forschendem Geistesauge die Natur „in ihrer hohen und voll-ndeten Majestät" anzuschauen verstehen, den verstorbenen Freund gewählt ıabe, um ihm die Frucht meiner Forschung zu widmen, den Freund, velcher mir die Kenntnis der Kraft vermittelt hat, welche bei wissen-chaftlichen Untersuchungen ein wohlabgewogener Enthusiasmus, eine Energie, die nie nachläßt, und der Kultus der Schönheit verleihen.

Dezember 1912. Der Verfasser.

Vorwort des Herausgebers zur 1. Auflage.

Als der Verleger mich zur deutschen Herausgabe des Perrinschen Buches aufforderte, zauderte ich keinen Augenblick, mich dieser Aufgabe zu unterziehen, um so mehr, als Herr Prof. Perrin selbst mich in diesem Vorhaben bestärkte. Gerade er hat durch seine bahnbrechenden Untersuchungen wesentliche Beiträge zu den Beweisen für die körperliche Existenz der Moleküle geliefert. In dem vorliegenden Buche gibt Perrin auf breiter Unterlage die geschichtliche Entwicklung des Problems, welches seinen Ausgang von der Avogadroschen Hypothese genommen hat. Die Berechnung der Avogadroschen Konstanten N, der Anzahl der in einem Grammolekül enthaltenen Moleküle, ist deshalb auch der Hauptgegenstand des Buches. Sie ist möglich geworden durch das Studium des Verhaltens der Gase, durch Beobachtung der Gesetzmäßigkeiten der Brownschen Bewegung, durch

Beweis für die Richtigkeit der Theorie angesehen werden muß. Dabei ist es nur selbstverständlich, daß auch die geniale Hypothese Plancks, die zur Quantentheorie geführt hat, eingehende Berücksichtigung findet.

Bei der Herausgabe in deutscher Sprache habe ich mich streng an den französischen Text gehalten, und zwar deshalb, weil ich damit einmal einem besonderen Wunsche des Autors nachgekommen bin, dann aber auch, weil ich dem Werke nichts von seiner ursprünglichen Eigenart nehmen wollte, in der die Gedanken des Verfassers unverfälscht dem Leser entgegentreten. Wenn dem deutschen Empfinden hierdurch eine oder die andere Redewendung oder mancher Gedanke etwas fremdartig anmuten sollten, so bitte ich dies hiermit zu entschuldigen.

Daß das Buch in Brückenformat erscheint, wird vielleicht mancher begrüßen.

Manchem lieben Kollegen bin ich für seinen wertvollen Rat, namentlich aber Herrn Prof. Perrin für seine nimmermüde Unterstützung zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Endlich danke ich Herrn Steinkopff herzlich für die geschmackvolle Ausstattung des Buches und seine Geduld, mit der er das durch mancherlei widrige Umstände bedingte späte Erscheinen der deutschen Ausgabe abgewartet hat.

Dresden, Anfang Oktober 1913. A. Lottermoser.

Vorwort des Herausgebers zur 2. Auflage.

Unter den schwierigen Verhältnissen des Weltkrieges im Jahre 1918 habe ich während der Rückzugsgefechte im Westen die 2. Auflage des Perrinschen Werkes vorbereitet. Es ist mir dabei gelungen, eine Reihe von Fehlern zu beseitigen, die zum Teile daher stammten, daß im Französischen offenbar das Wort Trillion eine andere Bedeutung als bei uns hat, da wir die gleiche Größe 10^{12} als Billion, d. h. Million × Million bezeichnen. Ich habe mich dabei der besonderen Hilfe des Herrn Kohlweiler in Stuttgart zu erfreuen gehabt, der mir eine Reihe von Korrekturen zusandte. Ich möchte ihm hierfür an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. Ebenso möchte ich Herrn Jüttner danken, der in seiner Be-

cht faßlichen und übersichtlichen Gestalt bei den Lesern das ge-
ihrende Interesse gefunden hat. Ich habe am Texte keine wesentlichen
ıderungen vorgenommen, um dem Buche seine Ursprünglichkeit zu be-
ahren. Nur möchte ich darauf hinweisen, daß das Kapitel über das
tom der Elektrizität vielleicht heute schon durch die ausgezeichneten
ntersuchungen Ehrenhafts in Wien überholt ist, der meines Erachtens
'hysik. Zeitschr. 18, 352 ff.) überzeugend dartat, daß die als Elementar-
ıantum angesehene Ladung nur die größte Ladung darstellt, aus welcher
an sich die Ladungen des Probekörpers den Versuchen entsprechend
ıfgebaut denken kann, dem es zudem auch gelungen ist, noch kleinere
adungen (bis zu 0,45 . 10^{-10}) als die gemeinhin als Elementarquantum
ezeichnete Ladung (4,7 . 10^{-10}) nachzuweisen.

Endlich möchte ich nicht verfehlen, erneut dem Verleger, Herrn Stein-
opff, zu danken, der die Herausgabe der 2. Auflage auch unter den obwalten-
en schwierigen Verhältnissen des Krieges und seiner Folgen ermöglicht hat.

Dresden, Oktober 1919. A. Lottermoser.

Vorwort des Herausgebers zur 3. Auflage.

Die neue deutsche Auflage ist nach der zweiten französischen her-
estellt worden. In dieser hat Perrin sein Buch durch einen Anhang
rweitert, welcher sich eingehend mit dem Bau der Atome beschäftigt.
'erner ist ein Verzeichnis der Elemente nach ihren Ordnungszahlen ge-
ırdnet, mit sämtlichen Isotopen und den Atomgewichten und ein perio-
lisches System der Elemente angefügt. Auch sind zwei neue Abbildungen
ıinzugekommen. Ich habe mich auch beim Übersetzen der von Perrin
'orgenommenen Änderungen und Erweiterungen streng an das Original
ehalten und bin somit meiner bisherigen Behandlung des Perrinschen
Buches treu geblieben. Hier und da habe ich noch eine Anmerkung hinzu-
gefügt, um meine Ansicht in der betreffenden Frage zu äußern oder eine
Ergänzung anzubringen. Die im Vorwort zur vorigen Auflage gemachte Be-
merkung, daß durch Arbeiten Ehrenhafts der Begriff des Atoms der Elektri-
zität ins Wanken zu geraten drohe, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden.
Es steht also das Buch auch in dieser Beziehung noch ganz auf der Höhe.

Inhaltsverzeichnis.

KAPITEL I.

Die Atomtheorie und die Chemie.

KAPITEL II.

Die Molekularbewegung.

KAPITEL III.

Brownsche Bewegung. — Emulsionen.

KAPITEL IV.

Die Gesetze der Brownschen Bewegung.

KAPITEL V.

Die Schwankungen.

KAPITEL VI.

Das Licht und die Quanten.

KAPITEL VII.

Das Atom der Elektrizität.

KAPITEL VIII.

Auf- und Abbau der Atome.

Kapitel I.

DIE ATOMTHEORIE UND DIE CHEMIE.

Die Moleküle.

Schon im 6. Jahrhundert vor Christus lehrten einige Philosophen, daß die an und für sich veränderliche Materie aus unzerstörbaren, in unaufhörlicher Bewegung befindlichen Körnchen bestehe, aus Atomen, die der Zufall oder die Vorsehung im Laufe der Zeiten zu den uns geläufigen Formen und Stoffen gruppiert hat. Aber wir wissen nichts Näheres von diesen ersten Theorien. Weder von Moschus aus Sidon, noch von Demokritus aus Abdera oder von seinem Freund Leucippus sind uns Fragmente ihrer Schriften überkommen, die ein Urteil darüber gestatten, ob etwas in ihren Werken von irgendwelchem wissenschaftlichem Wert ist. Und in dem schon viel jüngeren, schönen Gedichte, in dem Lucretius die Lehre des Epicurus behandelt, findet man nichts, was uns einen Anhalt dafür böte, welche Tatsachen und Gründe zu der erwähnten Anschauung der griechischen Philosophen geführt haben.

1. Die Komponenten bestehen unverändert in einer Mischung fort. — Doch wollen wir uns nicht weiter über das erste Auftreten dieser Anschauungen beunruhigen. Überlegen wir uns vielmehr, was eigentlich dazu geführt haben kann, selbst Stoffen, die wie das Wasser vollkommen homogen erscheinen, eine diskontinuierliche Struktur zuzuschreiben. Hierzu brauchen wir nur über die uns geläufigen Eigenschaften der Lösungen nachzudenken. Wir werden beispielsweise alle zugeben, daß in einer Lösung, die wir durch Auflösen von Zucker in Wasser bereitet haben, Zucker und Wasser nebeneinander bestehen, obgleich man die verschiedenen Teile des einen und des anderen Stoffes in der Lösung nicht unterscheiden kann. Ebenso wird jeder in einer homogenen Flüssigkeit, die durch [illegible] ein wenig Brom in Chloroform hergestellt worden ist.

:teinander gemischter Pulver, die man selbst aus nächster Nähe nicht ›neinander unterscheiden, deren Natur man aber doch erkennen kann . B. nach ihrem Geschmack und ihrer Farbe, wenn man fein gepulverten ıcker und Schwefelblumen innig miteinander mischte). Es hängt also ıs Fortbestehen der Eigenschaften des Broms und des Chloroforms in :r durch Mischung dieser Stoffe entstandenen Flüssigkeit wahrscheinlich ımit zusammen, daß in dieser Flüssigkeit die kleinen Teilchen, welche r sich allein das Brom bilden, mit den anderen Teilchen, die wieder r sich allein zusammen das Chloroform bilden, einfach nebeneinander :lagert (aber in ihren Eigenschaften durchaus nicht verändert) sind. :ese elementaren Teilchen, die Moleküle, sind in allen Mischungen ›rhanden, in denen man Brom und Chloroform wahrnimmt, nur ihre :ßerordentliche Kleinheit hindert uns, sie für sich zu erkennen. Dazu ›mmt, daß wir daraus, daß Brom (und Chloroform) ein reiner Stoff :, d. h. daß keine einzige Beobachtung uns Eigenschaften etwaiger ɔmponenten, aus denen es gemischt wäre, erkennen läßt, die Schluß- lgerung ableiten, daß seine Moleküle aus derselben Substanz bestehen.

Aber sie könnten ebenso verschiedene Dimensionen besitzen, wie e Teilchen, die das aus Zucker und Schwefelblumen bestehende Pulver lden; sie könnten selbst aus kleinsten Tröpfchen bestehen, die unter mständen fähig sind, sich aneinanderzuheften oder sich zu teilen, ohne re Natur einzubüßen. Es ist dies eine Unsicherheit, die man häufig der Physik antrifft, wenn man eine Hypothese, welche zunächst in ıbestimmter Form aufgestellt wurde, bestimmt umschreiben will. Man :rfolgt dann soweit als möglich die Folgerungen aus jeder einzelnen ›eziellen Annahme, die sich einem aufdrängt. Die Notwendigkeit, stets it den Ergebnissen des Experiments im Einklange zu bleiben oder ein- ch die Erkenntnis, daß man auf dem betretenen Wege nicht weiter- ɔmmt, läßt bald die meisten solcher Versuche fruchtlos erscheinen.

2. Jeder chemische Stoff besteht aus einer ganz be- :immten Art von Molekülen. — Im vorliegenden Fall hat sich eine nzige der möglichen speziellen Annahmen über die Hypothese als frucht- ır erwiesen. Man hat die Voraussetzung hinzugenommen, daß die Mole- ıle, aus denen ein reiner Stoff besteht, vollkommen identisch sind und lentisch in allen Mischungen bleiben, in denen der Stoff vorhanden ist.

man, ohne sie zu zerstören, voneinander trennen kann. (Man darf diese Anhäufung nicht mit der Vereinigung von Steinen in einer Mauer vergleichen, die miteinander verkittet sind; denn wenn man die Mauer abbricht, bleiben die Steine nicht unversehrt; wenn man dagegen den fesfen Stoff schmilzt oder verdampft, findet man unter allen Umständen die Moleküle mit ihrer Unabhängigkeit und Beweglichkeit wieder).

Wenn auch notwendigerweise jeder reine Stoff aus einer bestimmten Art von Molekülen gebildet wird, so folgt doch nicht umgekehrt daraus, daß wir aus jeder beliebigen Molekülart einen reinen Stoff bilden können, ohne daß sich Moleküle anderer Art beimischen. Das macht die Eigenschaften des Stickstoffdioxydes verständlich, des einzigen Gases, welches dem *Mariotteschen* Gesetze nicht folgt, und dessen rote Farbe dunkler wird, wenn man es sich zu einem größeren Volumen ausdehnen läßt. Diese Anomalien werden in allen Einzelheiten klar, wenn man annimmt, daß das Stickstoffdioxyd in Wahrheit eine Mischung von zwei Gasen in veränderlichen Verhältnissen, einem roten und einem farblosen, ist. Man wird sicherlich sofort vermuten, daß jedes dieser Gase aus einer ganz bestimmten Art von Molekülen gebildet wird, aber in Wirklichkeit ist es unmöglich, diese beiden Molekülarten zu trennen, d. h. das rote und das farblose Gas in reinem Zustande darzustellen. Sobald man eine Trennung versucht, welche beispielsweise für einen Augenblick die Menge des roten Gases erhöht, so bildet sich in Wirklichkeit sofort auf Kosten eben dieses Gases eine neue Menge des farblosen Gases, solange, bis man dieselben Mengenverhältnisse, welche durch den gewählten Druck und Temperatur bestimmt sind, wiederfindet.[1])

Es kann vorkommen, um die Sache zu verallgemeinern, daß ein Stoff leicht als Bestandteil verschiedener Mischungen zu charakterisieren und zu erkennen ist, und daß man doch nicht fähig ist, ihn in reinem Zustande von Stoffen, in denen er gelöst ist, oder mit denen er sich im Gleichgewichte befindet, zu trennen. Der Chemiker trägt kein Bedenken, von schwefliger Säure oder Kohlensäure zu sprechen, obgleich man nicht imstande ist, diese Hydrate von ihren wässerigen Lösungen zu trennen. Jedem *chemischen Individuum*, dessen Vorhandensein man annimmt, wird dann nach unserer Hypothese eine bestimmte Art von Molekülen, und umgekehrt wird jeder Molekülart ein definierbares chemisches Individuum entsprechen müssen, welches allerdings nicht immer isolierbar sein

ıdividuum bildenden Moleküle unteilbar wie die „Atome“ sind. Im Gegenteil ⁄erden wir dahin kommen, sie uns als teilbar vorzustellen. Aber in diesem 'alle verschwinden die Eigenschaften, die uns das chemische Individuum rkennen ließen, und es erscheinen neue Eigenschaften, welche chemischen ıdividuen angehören, deren Moleküle Teile des alten Moleküls sind.[1])

Noch einmal kurz zusammengefaßt nehmen wir an, daß eder Stoff, welcher unseren messenden Beobachtungsmitteln ıomogen erscheint, sich durch eine genügende Vergrößerung n so viel verschiedene Arten wohldefinierter Moleküle auflösen läßt, als man vermittels der Eigenschaften der vorliegenden Materie erkennen kann.

Wir werden sehen, daß die Moleküle nicht unbeweglich sind.

3. Die Diffusionserscheinungen verraten die Molekularbewegung. — Jedermann weiß, daß beim Aufschichten einer Schicht Alkohol auf eine Schicht Wasser, so zwar, daß der Alkohol sich oben befindet, beide Flüssigkeiten nicht unvermischt bleiben, obgleich die untere Schicht die spezifisch schwerere ist. Es vollzieht sich eine gegenseitige Auflösung durch Diffusion beider Substanzen ineinander, welche nach einigen Tagen die ganze Flüssigkeit gleichförmig macht. Danach muß man annehmen, daß Alkohol- und Wassermoleküle durch Bewegungen getrieben werden, wenigstens so lange als der Vorgang der Auflösung dauert.

Wenn wir aber Äther auf Wasser schichten, wird eine Trennungsfläche bemerkbar bleiben. Doch selbst in diesem Falle unvollständiger Löslichkeit wandert Wasser in alle Schichten der überstehenden Flüssigkeit und Äther dringt gleichermaßen in alle Schichten der unteren Flüssigkeit ein. Hierdurch macht sich also ebenfalls eine Bewegung der Moleküle bemerkbar.

Bei Gasen vollzieht sich die Diffusion viel schneller und endet stets erst mit vollkommener Gleichförmigkeit der gesamte Gasmasse. Das zeigt der berühmte Versuch Berthollets, bei welchem durch einen Hahn ein Ballon, der Kohlendioxyd enthält, mit einem anderen in Verbindung gebracht wird, der über dem ersten sich befindet und mit Wasserstoff gefüllt ist. Trotz des großen Unterschiedes der spezifischen Gewichte gleicht sich die Zusammensetzung immer mehr in beiden Ballons aus und bald enthält jeder von ihnen ebensoviel Wasserstoff als Kohlen-

brachten Medien. Sie kann groß oder klein sein ebensogut bei nahe verwandten als bei ganz verschiedenen Stoffen. Z. B. durchdringen einander Äthylalkohol (Weingeist) und Methylalkohol (Holzgeist), zwei Stoffe, die einander physikalisch sehr ähnlich sind, mit größerer Geschwindigkeit als die sehr voneinander abweichenden Stoffe Äthylalkohol und Toluol.

Wenn nun aber eine Diffusion zwischen zwei irgendwie gearteten Flüssigkeits- oder Gasschichten, beispielsweise zwischen Äthylalkohol und Wasser, zwischen Äthyl- und Methylalkohol, zwischen Äthyl- und Propylalkohol stattfindet, sollte man dann glauben, daß nicht gleichermaßen zwischen Äthylalkohol und Äthylalkohol Diffussion statthat? Nach den bisherigen Erörterungen erscheint es schwierig, diese Frage anders zu beantworten als damit, daß höchstwahrscheinlich auch hier Diffusion stattfinden wird, daß wir sie nur wegen der Identität der beiden Stoffe, die sich durchdringen, nicht bemerken.

Wir sind also gezwungen, eine fortdauernde Diffusion zwischen irgend zwei aneinanderstoßenden Flüssigkeits- oder Gasschichten anzunehmen. Wenn Moleküle existieren, so kommt das auf dasselbe hinaus, wenn wir sagen, daß durch jede in einer Flüssigkeit und einem Gase angenommene Fläche ohne Unterlaß die Moleküle von der einen auf die andere Seite wandern, oder daß die Moleküle einer jeden Flüssigkeit und eines jeden Gases in unaufhörlicher Bewegung sind.

Hat man einmal diese Annahme gemacht, so lassen sich unsere Anschauungen über die „im Gleichgewicht“ befindlichen Medien in folgender Weise vertiefen. Ebenso wie die Homogenität ist das Gleichgewicht nur eine Erscheinung, die verschwindet, wenn man die „Vergrößerung“ ändert, unter der man die Materie betrachtet. Oder exakter, dieses Gleichgewicht gehorcht einem bestimmten unveränderlichen Gesetze der ungeordneten Bewegung. Die gewöhnliche Schärfe unseres Beobachtungsvermögens läßt uns diese innere Bewegung der Gase und Flüssigkeiten nicht ahnen, weil jedes Volumenelement in jedem Augenblick ebenso viele Moleküle gewinnt als es verliert und denselben mittleren Zustand infolge der ungeordneten Bewegung bewahrt. Wir werden sehen, wie diese Anschauungen immer präziser werden, und wir werden immer besser verstehen lernen, welche Bedeutung in der Physik die Statistik und der Begriff der Wahrscheinlichkeit haben.

4. Die Molekularbewegung erklärt die Ausdehnungsfähigkeit der Gase und Flüssigkeiten. — Läßt man einmal die Mole-

ückzuführen, sondern auf die unaufhörlichen Stöße, welche die Moleküle les Mediums gegen diese Wände ausüben.

Diese zunächst etwas unbestimmte Hypothese wurde in der Mitte les 18. Jahrhunderts bestimmter gestaltet und entwickelt für den Fall, laß ein Medium genügend verdünnt wird, daß es die charakteristischen ꞉igenschaften des Gaszustandes annimmt. Man stellt sich dann vor, daß lie Moleküle annähernd mit elastischen Kugeln vergleichbar sind, deren ꞉esamtvolumen sehr klein ist im Verhältnis zu dem Volumen des Raumes, len sie durcheilen, und daß sie im Mittel so weit voneinander entfernt ind, daß jedes auf dem größten Teil seines Weges eine gerade Linie eschreibt, bis ein Zusammenstoß mit einem anderen Moleküle plötzlich eine Bewegungsrichtung ändert. Wir werden bald sehen, wie man so lie bekannten Eigenschaften der Gase erklären kann und wie man Eigenchaften voraussehen kann, welche bisher unbekannt waren.

Nehmen wir an, daß wir bei konstantem Volumen eine Gasmasse ervärmen; wir wissen, daß dann der Druck wächst. Wenn dieser Druck den ꞉tößen der Moleküle auf die Gefäßwände zuzuschreiben ist, so muß man veiter annehmen, daß diese Moleküle sich nunmehr mit Geschwindigkeiten ewegen, die im Mittel zugenommen haben, so daß jeder Quadratzentimeter ler Gefäßwand heftigere und häufigere Stöße empfängt. *Also muß die Molekularbewegung mit der Temperatur wachsen.* Wenn umgekehrt lie Temparatur abnimmt, so muß die Molekularbewegung ebenso gleich:eitig gegen Null konvergieren wie der Gasdruck. Beim „absoluten Null)unkt“ der Temperatur werden die Moleküle vollkommen in Ruhe sein.

Folgen wir dieser Vorstellung, so ergibt sich, daß alle Diffusionen)hne Ausnahme um so langsamer werden, je tiefer die Temparatur ist. Molekularbewegung und Temperatur ändern ihre Größe stets in demselben ꞉inne und scheinen eng miteinander verbunden zu sein.

Die Atome.

5. *Die einfachen Stoffe.* — In der unendlichen Mannigfaltigkeit ler darstellbaren Substanzen (welche im allgemeinen Gemische veränderlicher Zusammensetzung sind) bilden die chemischen Individuen ebenolche Merksteine wie die vier Spitzen eines Tetraeders ausgezeichnete Punkte den inneren Punkten des Tetraeders gegenüber sind. Aber ihre

Die Bedeutung des Wortes „Abbau" ergibt sich deutlich aus der Betrachtung irgendeines Spezialfalles. Man konnte z. B. (durch einfache Erhitzung) den Salmiak, einen festen wohldefinierten Stoff, in ein Gasgemisch verwandeln, aus dem durch geeignete Fraktionierung (Diffusion oder Effusion) reines Ammoniakgas und reines Chlorwasserstoffgas isoliert werden konnte. Man verwandelte seinerseits (durch eine Funkenstrecke) das Ammoniakgas in ein Gasgemisch von Stickstoff und Wasserstoff, die ebenfalls voneinander trennbar waren. Weiter konnte man, nachdem man das Chlorwasserstoffgas in wenig Wasser gelöst hatte, (durch Elektrolyse) einesteils das in das System hineingebrachte Wasser, andererseits an Stelle des Chlorwasserstoffgases Chlor- und Wasserstoff erhalten (welche getrennt an beiden Elektroden auftreten). Auf 100 g des Salzes bekam man so 26,16 g Stickstoff, 7,50 g Wasserstoff und 66,34 g Chlor, im ganzen also das gleiche Gewicht, wie das des verschwundenen Salzes.

Jede andere Art der Zersetzung des Salmiaks, so weit als irgend möglich getrieben, förderte letzten Endes diese drei Elementarstoffe in den nämlichen Gewichtsverhältnissen zutage. Keines derselben konnte für sich weiter zersetzt werden. Oder allgemeiner: eine ungeheuere Anzahl von Zersetzungen haben ungefähr hundert einfache Stoffe zutage gebracht (Stickstoff, Chlor, Wasserstoff, Kohlenstoff, Eisen usw.), welche folgende Eigenschaften besitzen:

J e d e s m a t e r i e l l e S y s t e m l ä ß t s i c h i n e i n f a c h e S t o f f e z e r s e t z e n, d e r e n M a s s e n u n d N a t u r v o l l k o m m e n u n a b h ä n g i g v o n d e n O p e r a t i o n e n s i n d, d i e m a n m i t d e m u n t e r s u c h t e n S y s t e m v o r g e n o m m e n h a t.

Wenn man im besonderen von bestimmten Massen dieser verschiedenen einfachen Stoffe ausgeht, sie miteinander auf jede nur mögliche Art reagieren läßt, so wird man doch in der Folge immer für jeden einfachen Stoff die ursprünglich in das System eingeführte Masse unverändert wiederfinden. Wenn z. B. das Element Sauerstoff mit 16 g in ein System eintritt, so liegt es nicht in unserer Macht, eine Operation durchzuführen, die bei der Zersetzung des Systems in einfache Stoffe eine andere Menge Sauerstoff als 16 g ohne Gewinn oder Verlust lieferte.[1])

Danach ist es schwierig, nicht zu folgern, daß dieser Sauerstoff wirklich in allen dargestellten Verbindungen vorhanden gewesen ist, wenn

ürde dann in allen Sauerstoffverbindungen enthalten sein, wie im Wasser, em Sauerstoff, Ozon, dem Kohlendioxyd oder dem Zucker.[1]

Aber, wenn der Zucker z. B. aus identischen Molekülen besteht, so üssen in jedem Molekül der Sauerstoff und ebenso der Kohlenstoff und /asserstoff, die anderen Elemente des Zuckers, sich verbergen. Wir erden versuchen zu ergründen, unter welcher Gestalt die Elementar-ıbstanzen in den Molekülen verborgen sind.

6. Gesetze der chemischen Diskontinuität. — Fundamentale esetze der Chemie werden uns diesen Versuch erleichtern. Von diesen sei ınächst das eine genannt, daß das Mengenverhältnis, mit welchem ein Element ein Molekül eintritt, nicht alle möglichen Werte annehmen kann. Wenn ohlenstoff in Sauerstoff verbrennt, so entsteht ein reines Gas (Kohlendioxyd), abei kommen auf 3 Teile Kohlenstoff 8 Teile Sauerstoff. Es würde durchaus icht widersinnig sein (und hervorragende Chemiker haben das ehemals als ıöglich angesehen), wenn man durch Änderung der Bedingungen, unter denen ch die Verbindung vollzieht (z. B. wenn man unter hohem Drucke arbeitet, der wenn man die lebhafte Verbrennung durch eine langsame Oxydation setzt), ein wenig das Verhältnis der miteinander in Verbindung tretenden toffe, Kohlenstoff und Sauerstoff, ändern könnte. Es wäre ebensowenig idersinnig, wenn man einen reinen Stoff, welcher auf 3 Teile Kohlenstoff ,1 Teile Sauerstoff enthält, mit Eigenschaften, die denen des Kohlendioxydes ehr nahekommen, darstellen könnte. Das findet aber nicht statt. Ver-llgemeinert man diese Tatsache, so ergibt sich das Gesetz der festen 'roportionen (welches wir in erster Linie Proust verdanken):

Das Verhältnis, nach dem sich zwei Elemente miteinnder verbinden, kann sich nicht kontinuierlich ändern.

Das soll nun nicht etwa heißen, daß Kohlenstoff und Sauerstoff sich ur in einem Verhältnisse miteinander vereinigen können: es ist nicht chwierig, 3 Teile Kohlenstoff anstatt mit 8 Teilen Sauerstoff mit nur Teilen zu verbinden. Nur ist die Änderung dann sehr groß, sie erfolgt prungweise, diskontinuierlich. Gleichzeitig sind die Eigenschaften der ntstandenen Verbindung sehr verschieden von denen des Kohlendioxyd-ases. Die beiden Verbindungen sind gleichsam durch eine unüberbrück-are Kluft voneinander geschieden.

Dasselbe Beispiel hat unmittelbar ein anderes von Dalton entdecktes Gesetz im Gefolge. Es könnte ein Zufall sein, daß 3 Teile Kohlenstoff sich einmal mit 4 Teilen Sauerstoff, ein andermal mit genau der doppelten Menge, nämlich 8 Teilen Sauerstoff, verbinden. Aber man erkennt, daß in einer so großen Zahl von Fällen einfache Verbindungsverhältnisse auftreten, daß es unmöglich ist, anzunehmen, daß es sich hier überall um zufällige Übereinstimmungen handeln sollte. Und das führt uns auf das Gesetz der multiplen Proportionen, welches folgendermaßen ausgesprochen werden kann:

Wenn man willkürlich zwei definierte Verbindungen aus der Unzahl derjenigen herausgreift, welche die einfachen Stoffe A und B enthalten, und wenn man die Massen des Elementes B, welche sich jeweilig mit der gleichen Masse des Elementes A vereinigt haben, miteinander vergleicht, so findet man, daß diese Massen allgemein in einem sehr einfachen Verhältnisse zueinander stehen. Im Spezialfalle können sie genau gleich sein und sind es auch häufig.

So ist das Verhältnis von Chlor zu Silber sowohl im Chlorsilber als im Silberchlorat ganz das nämliche, wenigstens überschreiten die Abweichungen davon nicht die Fehlergrenzen, die durch die Genauigkeit der chemischen Analyse gezogen sind. Da aber die Genauigkeit unserer Meßwerkzeuge in fortwährender Steigerung sich befindet, und der Fehler in dem angeführten Spezialfalle (nach Messungen von Stas) 10^{-7} nicht erreicht, so können wir nicht mehr an der absoluten Übereinstimmung zweifeln.

7. Die Atomhypothese. — Wir verdanken Dalton diese geniale Erkenntnis, welche der Molekulartheorie dadurch eine fundamentale Bedeutung für die Erkenntnis und die Voraussage chemischer Erscheinungen gibt, daß sie sich auf die einfachsten Verhältnisse, auf das Proustsche und das von ihm entdeckte Gesetz stützt (1808).

Dalton nahm an, daß alle Elementarsubstanzen, aus denen sich die verschiedenen Stoffe zusammensetzen, je aus einer bestimmten Anzahl vollkommen gleicher[1]) Partikel gebildet werden, welche, ohne sich jemals in noch kleinere Teile zerlegen zu lassen, die verschiedensten chemischen oder physikalischen Umwandlungen, die wir überhaupt vornehmen können, überdauern, und welche unzersetzbar durch diese Reaktionsmittel im wahrsten Sinne des Wortes Atome genannt werden können.

Man setzt für die verschiedenen einfachen Stoffe:

Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff . . .

die Zahlen (Proportionalzahlen genannt) ein:

$$H, O, C, \ldots$$

derart, daß die Massen dieser einfachen Stoffe, welche in einer Verbindung vereinigt sind,

$$p . H, \quad q . O, \quad r . C \ldots$$

betragen, wobei p, q, r, . . . ganze, oft sehr einfache Zahlen sind.[1])

Man drückt dann alles das, was die Analyse über den untersuchten Stoff lehrt, dadurch aus, daß man dem Stoffe die chemische Formel:

$H_p\, O_q\, C_r \ldots$ gibt.

Ersetzen wir nun in der oben angeführten Reihe der Proportionalzahlen irgendeine Größe, sagen wir C, durch die Größe C′, welche wir durch Multiplikation von C mit einem willkürlichen einfachen Bruch, z. B. $^2/_3$ erhalten, und ändern wir die anderen Glieder nicht, so ist die neue Reihe

$$H, O, C', \ldots$$

ebenfalls eine Reihe von Proportionalzahlen. Denn die Verbindung, die beispielsweise p . H g Wasserstoff auf q . O Sauerstoff und r . C Kohlenstoff enthielt, enthält ebensogut (wir können sogar sagen, es ist dasselbe) 2 p . H g Wasserstoff auf 2 q O Sauerstoff und 3 r C′ Kohlenstoff. Ihre Formel, welche lautete $H_p\, O_q\, C_r$ kann man ebensogut schreiben

$$H_{2p}\, O_{2q}\, C'_{3r},$$

und wenn p, q und r ganze Zahlen waren, so sind es 2 p, 2 q und 3 r auch.

---

[1]) Es genügt nicht zu sagen, daß diese Zahlen ungebrochene sind. Nehmen wir an, daß η und γ die Massen Wasserstoff und Kohlenstoff seien, die in einer von uns analysierten Probe eines Kohlenwasserstoffes miteinander vereinigt sind. Diese Massen sind uns nur soweit genau bekannt, als sie mit einem gewissen Fehler, der von der Genauigkeit der Analyse abhängt, behaftet sind. So genau auch diese Analyse war und selbst, wenn H und C ganz zufällig gewählte Zahlen sind, so würde es doch immer ganze Zahlen p und r geben, welche innerhalb der Grenzen des zulässigen Fehlers der Gleichung genügten:

$$\frac{\eta}{\gamma} = \frac{p}{r} \frac{H}{C}.$$

Aber die kleinstmöglichen Werte für p und r würden sich vergrößern, wenn die

Zudem kann die neue Formel einfacher als die alte sein. Die Verbindung, welche ursprünglich die Formel $H_3 C_2$ hatte, nimmt mit den neuen Proportionalzahlen die Formel $H_6 C_6$, d. i. HC, an.

Das eine oder das andere System von Formeln drückt vollständig alles aus, was uns die chemische Analyse liefert. Wir können nach der Analyse nicht entscheiden, ob das Kohlenstoff- und das Wasserstoffatom im Verhältnisse von C zu H oder von C′ zu H zueinander stehen und ebensowenig, wieviel Atome von jeder Art ein Molekül enthält.

Mit anderen Worten: Es gibt eine ganze Anzahl von Reihen solcher verschiedener Proportinalzahlen, aus denen sich für dieselbe Verbindung verschiedene Formeln ergeben.[1] Man gelangt von irgendeiner dieser Reihen zu einer anderen durch Multiplikation eines oder mehrerer Glieder mit einfachen Brüchen. Endlich geben weder die chemische Analyse noch die Diskontinuitätsgesetze uns ein Mittel an die Hand, eine bestimmte Reihe aus diesen Reihen als die richtige auszuwählen, in der die einzelnen Größen in demselben Verhältnisse zueinander stehen, wie die Massen der Atome (ihre Existenz vorausgesetzt).

10. Die einander ähnlichen Verbindungen. — Glücklicherweise kann man durch Erwägungen anderer Art eine Wahl treffen, welche vom Standpunkte der chemischen Analyse aus unentschieden bleibt. Und man hat auch tatsächlich nur zwischen einer kleinen Anzahl von Reihen der Proportionalzahlen geschwankt.

Eine derartige Erwägung ergibt sich durch die Voraussetzung, daß einander ähnliche Verbindungen auch durch analoge Formeln bezeichnet werden müssen. Ein solcher Fall liegt bei dem Chlorid, Bromid oder Jodid irgendeines Metalles vor. Diese 3 Salze sind isomorph, d. h. ihre Kristalle haben dieselbe Gestalt[2] und sie können (durch Verdunsten der Lösung ihrer Gemische) Mischkristalle derselben Gestalt (feste, homogene Mischungen in willkürlichen Verhältnissen) bilden. Sieht man von dieser schon sehr bemerkenswerten physikalischen Ähnlichkeit ab, so ähneln diese drei Salze einander auch durch ihre chemischen Reaktionen. Die Atome Chlor, Brom und Jod spielen deshalb wahrscheinlich sehr ähnliche Rollen, und ihre Massen stehen vermutlich zueinander in demselben Verhältnise wie die Massen dieser drei Elemente, welche sich mit einer gegebenen Masse desselben Metalls verbinden. Das führt schon dazu aus den Reihen der Pro-

diejenigen auszumerzen, in welchem die Proportionalzahlen Cl, Br und J des Chlors, Broms und Jods nicht in dem Verhältnisse von 71 zu 160 zu 254 stehen.

Man erhält gleichermaßen wahrscheinliche Werte für die Atomverhältnisse der verschiedenen Alkalimetalle, und das reduziert die Zahl der wahrscheinlichen Reihen um ein Bedeutendes. Aber man erhält auf diesem Wege nicht (oder man hat wenigstens bis jetzt noch nicht erhalten) das Verhältnis der Atommassen von Chlor und Kalium, da diese Elemente in keiner Gattung von Verbindungen analoge Rollen spielen. Ebensowenig hat man durch eine bestimmte Beziehung, die durch Isomorphismus oder eine chemische Analogie aufgedeckt worden wäre, eine Brücke zwischen einem Alkalimetall und einem anderen Metalle schlagen können. Aber mit Hilfe mannigfacher isomorpher Kristalle (als Alaune, Spinelle, Carbonate, Sulfate usw.) hat man Schritt für Schritt die wahrscheinlichen Werte der Atomverhältnisse für die meisten anderen Metalle ermitteln können.

Kurz, man hat auf diese Weise die ursprüngliche Unsicherheit, die zunächst entmutigen mußte, außerordentlich beschränkt. Allerdings kann man sie nicht ganz beseitigen. Ein Beispiel hierfür, welches schon Anlaß zu den lebhaftesten Diskussionen gegeben hat, bildet die Tatsache, daß man in diesen Blättern kein überzeugendes Argument dafür finden wird, dem Wasser lieber die Formel H_2O als HO, d. h. dem Verhältnisse $\frac{O}{H}$ lieber den Wert 16 als 8 zu geben.

11. Die Äquivalente. — Es muß übrigens erwähnt werden, daß die ganze Angelegenheit für viele Chemiker deshalb keinen großen Sinn hatte, weil sie noch sehr wenig von der Bedeutung der Atomtheorie überzeugt waren. Es schien ihnen mehr gefährlich als nützlich zu sein, eine Hypothese, die sie für unbestätigt hielten, mit bewiesenen Gesetzen zu vermengen. Auch glaubten sie, daß es nötig sei, die Auswahl unter den möglichen Reihen der Proportionalzahlen nur nach einem Gesichtspunkte zu treffen, welcher die Übersetzung der Tatsachen in eine möglichst ausdrucksvolle Sprache gestattet. In dieser Hinsicht blieb es zur Entlastung des Gedächtnisses oder zur Erleichterung der Voraussage von Reaktionen vorteilhaft, durch analoge Formeln ähnliche Verbindungen zu bezeichnen; und im übrigen brauchte man den Verbindungen, die man für die wichtigsten hielt, nur sehr einfache Formeln zu geben. Z. B.

der Proportionalzahlen unter dem Namen Äquivalente zu benützen. Diese Schreibweise in Äquivalenten, welche von den einflußreichsten Chemikern angenommen und in Frankreich für den chemischen Elementarunterricht eingeführt wurde,[1]) hat während eines Zeitraumes von mehr als 50 Jahren die Entwickelung der Chemie beeinträchtigt. In der Tat hat sie sich, wenn man jegliche theoretische Frage beiseite läßt, viel weniger geeignet erwiesen, die Erscheinungen darzustellen als die atomistische Bezeichnungsweise, wie sie von Gerhardt ungefähr im Jahre 1840 vorgeschlagen wurde. In derselben sind die Proportionalzahlen verwendet worden, welche Gerhardt und seine Nachfolger aus Gründen, die wir noch kennen lernen werden, für besonders geeignet erkannten, die Beziehungen der Atomgewichte darzustellen, welche der Isomorphismus und die chemische Analyse nicht sämtlich wiedergeben konnten.

Die Hypothese von Avogadro.

12. Gesetz der Ausdehnung und Verbindung der Gase. — Die Überlegungen, die zur Aufstellung der so wichtigen Proportionalzahlen geführt haben, knüpfen sich eng an die jetzt jedermann bekannten Gasgesetze an.

Man weiß zunächst seit Boyle (1660) und Mariotte (1675), daß die Dichte eines Gases (die Masse desselben, die in der Volumeneinheit enthalten ist) bei gleicher Temperatur proportional dem Drucke ist.[2]) Es seien dann für zwei verschiedene Gase bei derselben Temperatur und demselben Drucke die Anzahl der im Kubikzentimeter enthaltenen Moleküle n und n'. Multiplizieren wir nun den den beiden Gasen gemeinschaftlichen Druck z. B. mit 3, dann haben wir auch die im ccm enthaltenen Massen mit 3 multipliziert, folglich auch die Zahlen n und n'; dabei hängt bei gleichbleibender Temperatur das Verhältnis $\frac{n}{n'}$ der in den zwei Gasen pro ccm enthaltenen Moleküle bei demselben Drucke von diesem Drucke nicht ab.

Andererseits hat J. L. Gay-Lussac (um 1810) gezeigt, daß die Dichte eines Gases bei demselben Drucke sich mit der Temperatur in einer Weise ändert, die nicht von der besonderen Natur des Gases[3])

[1]) Bis ca. 1895.

abhängt (Sauerstoff oder Wasserstoff dehnen sich auf dieselbe Weise aus, wenn die Temperatur steigt). Hieraus folgt, daß sich zwar die Zahlen n und n′ in derselben Weise ändern, ihr Verhältnis aber nicht.

Kurz, es bleiben, wenn man die Gasgesetze als giltig ansieht, in der Kälte oder Wärme, unter hohem oder niedrigem Drucke, die Anzahl der Moleküle, welche in zwei gleich großen mit Sauerstoff und Wasserstoff gefüllten Ballons enthalten sind, stets in demselben Verhältnisse, wenn nur Temperatur und Druck in den beiden Ballons dieselben sind. Das gilt für alle Gase.

Diese verschiedenen festen *Verhältnisse* müssen *einfache* sein. Das folgt aus anderen um dieselbe Zeit (1810) ausgeführten Versuchen, durch welche *Gay-Lussac* zeigte, daß:

die Volumina von Gasen, welche bei einer Reaktion auftreten oder verschwinden, untereinander in einfachen Verhältnissen stehen.[1])

Ein Beispiel mag dies erläutern: *Gay-Lussac* findet, daß bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser die Massen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf, wenn sie unter die nämlichen Bedingungen von Temperatur und Druck gebracht werden, Volumina einnehmen, welche sich *genau* wie 2 : 1 : 2 verhalten. Es sei, bezogen auf 1 ccm, n die Anzahl der Molekühle Sauerstoff und n′ die Anzahl der Moleküle Wasserdampf. Das Sauerstoffmolekül enthält eine ganze, vermutlich kleine Zahl p Sauerstoffatome. Ebenso enthält das Wassermolekül p′ Sauerstoffatome. Wenn kein Sauerstoff verloren gegangen ist, muß die Anzahl np Atome, welche den verschwundenen Sauerstoff bildeten, gleich sein der Zahl 2n′p′ dieser Atome, welche im enstandenen Wasser enthalten sind. Das Verhältnis $\frac{n}{n'}$ ist ja gleich dem Verhältnisse $2\frac{p'}{p}$. Daraus folgt aber, daß es ein einfaches ist, weil p und p′ ganze und kleine Zahlen sind.

Aber aus dem Versuche folgt nicht, daß diese Einfachheit die größtmögliche sein muß, d. h. daß die Zahlen n und n′ unveränderlich gleich sein müssen.

13. *Die Hypothese von Avogadro.* — Aber eben gerade diese

daß gleiche Volumina verschiedener Gase unter denselben Bedingungen von Temperatur und Druck eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Diese Hypothese kann man vorteilhaft noch folgendermaßen aussprechen:

Im Gaszustande entwickeln gleiche Zahlen von irgendwelchen Molekülen dann, wenn sie in gleichen Volumen bei derselben Temperatur enthalten sind, gleiche Drucke.[1])

Diese Voraussetzung gibt uns, wenn sie sich bewahrheitet, wie wir sehen werden und wie es Avogadro vorausgesagt hat, „eine Möglichkeit an die Hand, die relativen Massen der Atome und die Verhältnisse, nach denen sie in die Verbindungen eintreten, zu bestimmen“. Aber die Avogadrosche Theorie wurde, weil sie von unexakten Überlegungen begleitet und noch nicht genügend experimentell begründet war, von den Chemikern nur sehr bedingungsweise angenommen. Wir schulden Gerhardt Dank dafür, dß er seinen ganzen Einfluß eingesetzt und bis ins einzelne[2]), ohne sich auf unbestimmte Äußerungen zu beschränken, die niemanden überzeugt hätten, die Überlegenheit der aus dieser Theorie abgeleiteten Schreibweise bewiesen hat. Daher gewann dieselbe von nun an fortdauernd neue Anhänger, um schließlich als unbestrittene Siegerin hervorzugehen. Es würde kein Interesse haben, hier über die Einzelheiten der Streitfrage zu berichten, wir haben nur darüber klar zu werden, auf welche Weise uns die Avogadrosche Hypothese die Verhältnisse der Atomgewichte liefern kann.

14. Atomkoeffizienten. — Stellen wir uns vollkommen identische Gefäße vom Volumen V vor, welche mit den verschiedenen reinen, im Gaszustande bekannten Stoffen unter gleicher Temperatur und Druck angefüllt seien. Wenn die Avogadrosche Hypothese richtig ist, müssen die Massen der einzelnen Gase die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, nehmen wir an: N proportional dem Volumen V.

Betrachten wir besonders die wasserstoffhaltigen Verbindungen. Für jede von ihnen enthält das Molekül ein ganzes Multiplum, sagen wir p der Masse von h Gramm des Wasserstoffatoms; das entsprechende Gefäß enthält dann Nph Gramm Wasserstoff, d. h. p mal H Gramm, wenn man mit H das Produkt Nh bezeichnet, welches nicht von dem gewählten Stoffe

Volumina der verschiedenen Wasserstoffverbindungen ein ganzzahliges Vielfaches einer bestimmten Masse Wasserstoff.[1])

Ebenso müssen für die Sauerstoffverbindungen alle unsere Gefäße ein ganzes Vielfache, sagen wir q, einer Masse von O Gramm Sauerstoff (= No, wenn o das Atom Sauerstoff ist) enthalten; für die Kohlenstoffverbindungen müssen alle unsere Gefäße r mal (r ganze Zahl) eine Masse von C Gramm Kohlenstoff (= N . c, wenn c das Atom Kohlenstoff ist), enthalten usf. Da schließlich die Zahlen H, O, C ...... proportional N sind, also ebenso dem Volumen V, so kann man dieses Volumen so wählen, daß eine dieser Zahlen, sagen wir H, einen bestimmten beabsichtigten Wert, z. B. den Wert 1, hat. Dann sind alle anderen Zahlen festgelegt.

Diese Konsequenzen aus der Avogadroschen Hypothese sind vollkommen durch die chemische Analyse und die Messungen der Gasdichten für Tausende von Stoffen bestätigt worden, ohne daß man einer einzigen Ausnahme begegnet wäre.[2]) Zu gleicher Zeit sind die Zahlen H, O, C ...., welche jedem Werte des Volumens V entsprechen, bestimmt.

Mit anderen Worten: hat man einmal Druck und Temperatur gewählt, so gibt es ein Volumen (ungefähr 22 Liter unter normalen Bedingungen,[3]) für welches diejenigen unserer Gefäße, welche Wasserstoffverbindungen enthalten, entweder 1 g (Chlorwasserstoff, Chloroform) oder 2 g (Wasser, Acetylen, Wasserstoff) oder 3 g (Ammoniakgas) oder 4 g (Methan, Äthylen) oder 5 g (Pyridin) oder 6 g (Benzol) Wasserstoff usf., aber niemals dazwischenliegende Massengrößen wie 1,1 oder 3,4 g enthalten.

[1]) Aber die Umkehrung folgt nicht notwendig daraus: angenommen die Avogadrosche Hypothese sei nicht exakt giltig, und es seien N, N', N'' ..... die Anzahl Moleküle im Volumen V für die verschiedenen Wasserstoffverbindungen, dann sind p, p', p'' ..... je die ganzzahlige Anzahl von Atomen in einem Moleküle dieser Gase. Wenn wir nun sagen, daß die Massen Wasserstoff Nph, N'p'h, N''p''h ...., welche in gleichen Volumen V enthalten sind, ganzzahlige Vielfache ein und derselben Masse H sind, so beweist das nur, daß Np, N'p', N''p'' .... und folglich auch N, N', N'' .... in einfachen Verhältnissen zueinander stehen. Das ist die wichtige Voraussetzung, die wir in Nr. 12 aus dem Gesetze der Verbindungen der Gase gezogen haben (beiläufig bemerkt, finden wir diese hier wieder, indem wir als Ausgangspunkt viel zahlreichere Versuche gewählt haben, als sie Gay-Lussac angestellt hat), aber es ist nicht die präzisere Voraussetzung Avogadros.

[2]) Man darf diejenigen Stoffe, die wie das Stickstoffdioxyd (siehe Nr. 2) den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac nicht folgen und infolgedessen

Für dasselbe Volumen werden also unsere verschiedenen Gefäße, für den Fall, daß in ihnen Verbindungen enthalten sind, in die der einfache Stoff Sauerstoff eingetreten ist, entweder 16 g (Wasser, Kohlenoxyd), oder 2 mal 16 g (Kohlendioxyd, Sauerstoff), oder 3 mal 16 g (Schwefelsäureanhydrid, Ozon), aber niemals dazwischenliegende Massen als 5; 19 oder 37 g Sauerstoff enthalten.

Immer für das gleiche Volumen werden unsere Gefäße enthalten: entweder keinen Kohlenstoff, oder 12 g dieses Stoffes (Methan, Kohlendioxyd), oder 2 mal 12 g (Acetylen), oder 3 mal 12 g (Aceton) usf. stets ohne dazwischenliegende Zahlen.

Unsere Gefäße enthalten ebenso, wenn darin chlor-, brom- oder jodhaltige Verbindungen sind, ein ganzzahliges Vielfaches von 35,5 g Chlor, 80 g Brom, 127 g Jod, dergestalt, daß (wie die Avogadrosche Hypothese besagt) die Massen der drei entsprechenden Atome sich zueinander verhalten müssen wie 35,5 : 80 : 127. Es ist besonders bemerkenswert, daß wir so genau diejenigen Zahlen wiederfinden, welche in den Beziehungen zueinander stehen, wie sie der Isomorphismus und die chemischen Analogien der Chloride, Bromide und Jodide uns an die Hand geben (Nr. 10). Diese Übereinstimmung erhöht die Wahrscheinlichkeit der Avogadroschen Hypothese augenscheinlich ganz bedeutend.

So hat man nach und nach auf experimentellem Wege ausgehend von den Gasdichten eine respektable Reihe von Proportionalzahlen erhalten

$$H=1,\ O=16,\ C=12,\ Cl=35{,}5 \ldots,$$

welche in denselben Verhältnissen zueinander stehen, wie die Gewichte der Atome, wenn die Avogadrosche Hypothese exakt ist, und welche tatsächlich, soweit sie sich für diese Kontrolle eignen, zueinander in den vom Isomorphismus und den chemischen Analogien geforderten Verhältnissen stehen.

Kurz, man hat sich daran gewöhnt, diese Zahlen Atomgewichte zu nennen. Es ist richtiger (da es Zahlen und nicht Gewichte oder Massen sind), sie Atomkoeffizienten zu nennen. Ferner ist man übereingekommen, Grammatom eines einfachen Stoffes diejenige Masse dieses Stoffes zu nennen, welche, in Grammen ausgedrückt, durch seinen Atomkoeffizienten gemessen wird: 12 g Kohlenstoff oder 16 g Sauerstoff sind

e. Wenn noch einige Unsicherheit bei einer kleinen Anzahl von
illen herrscht, welche keine sicheren Analogien mit den Stoffen be-
n, deren Atomkoeffizienten wir schon kennen, so werden wir dahin
men, diese Unsicherheit zu beseitigen, wenn wir eine Regel an-
den, die wir Dulong und Petit verdanken.

Nach dieser Regel findet man immer, wenn man die spezifische
me eines einfachen Stoffes im festen Zustande mit dem Atom-
chte dieses Stoffes multipliziert, ungefähr dieselbe Zahl, welche wenig
dem Werte 6 abweicht. Es kommt auf dasselbe hinaus und ist ein-
klicher, wenn man diese Regel so ausspricht:

Im festen Zustande bedarf es ungefähr derselben
rmemenge, und zwar 6 Kalorien, um die Temperatur
es Grammatoms um 1° zu erhöhen.

Wenn man also über den Wert eines Atomkoeffizienten, nehmen
an den des Goldes, im Zweifel ist, so genügt es festzustellen, daß
spezifische Wärme des Goldes 0,03 ist, um zu dem Schlusse zu
men, daß sein Atomkoeffizient in der Nähe von 200 liegen muß.
wird dann sehr genau durch die chemische Analyse die Verbin-
gen des Goldes untersuchen: das Goldchlorid z. B. enthält 65,7 g
l auf 35,5 g Chlor, das Atomgewicht des Goldes ist also ein ganzes
faches oder ein ganzer Teil von 65,7. Wenn es nahe 200 ist, so
s wahrscheinlich gleich 197, eine Zahl, die das Dreifache von 65,7 ist.

Es versteht sich von selbst, daß eine solche Bestimmung, welche
eine empirische Regel basiert ist, nicht denselben Wert besitzen kann,
eine solche, die sich auf die Gesetze des Isomorphismus und die
ogadrosche Hypothese stützt. Diese Zurückhaltung ist um so not-
diger, als gewisse Elemente (Bor, Kohlenstoff, Silicium) nicht sicher
Regel von Dulong und Petit folgen, wenigstens nicht bei ge-
ınlicher Temperatur.[1]) Die Zahl dieser Ausnahmen und die Größe
Abweichungen wachsen außerdem, wenn die Temperatur fällt, da die
zifische Wärme für alle Elemente asymptotisch gegen Null abfällt
Nernst), so daß die Regel bei tiefen Temperaturen total falsch
l (z. B. ist beim Diamant unterhalb — 240° die Atomwärme kleiner
0,01).

modifizieren und ich denke, man kann ihr folgende Form, welche den neuesten Messungen Rechnung trägt, geben:

Die Wärmemenge, welche notwendig ist, um bei konstantem Volumen[1]) *die Temperatur eines festen Stoffes um* 1^0 *zu erhöhen, ist bei sehr tiefen Temperaturen praktisch Null, wächst aber, wenn die Temperatur steigt und wird endlich beinahe konstant.*[2]) *Dann beträgt sie ungefähr 6 Kalorien für ein Grammatom irgend eines Elementes, welches in dem festen Stoffe vorhanden ist.*

Diese Grenze wird schneller bei den Elementen erreicht, deren Atomgewicht hoch ist, z. B. ist sie beinahe erreicht beim Blei (Pb = 207) von — 200^0 an, dagegen beim Kohlenstoff (C = 12) erst oberhalb 900^0.

Es sei besonders erwähnt, daß die zusammengesetzten Stoffe das Gesetz erfüllen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trifft dies zu für die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfide, die verschiedenen Metalle, aber noch nicht für die verschiedenen Sauerstoffverbindungen. Ein Stück Quarz von 60 g, welches aus 1 Grammatom Silicium und 2 Sauerstoff, d. i. also 3 im ganzen besteht, absorbiert nur 10 Kalorien pro Grad. Aber[3]) oberhalb 400^0 absorbiert dasselbe Stück 18 Kalorien pro Grad, d. i. genau 6 für jedes Grammatom.

Man vermutet angesichts dieser Tatsachen ein höchst wichtiges Gesetz, welches die Atomvorstellung enthüllt hat, für das aber auch die kinetische Theorie nur eine angenäherte Erklärung hat geben können (Nr. 91).

16. *Festsetzung des Atomkoeffizienten des Sauerstoffs auf 16.* Wir haben gesehen, daß einer der Atomkoeffizienten willkürlich gewählt ist, und wir sind dahin übereingekommen, den kleinsten unter

[1]) Es ist ratsam, von dem Rohwerte, wie ihn das Experiment für die spezifische Wärme liefert, nach dem Vorgange von *Nernst* die Wärme abzuziehen, welche der Arbeit entspricht, die gegen die Kräfte der Kohäsion zu leisten ist, und welche man leicht berechnen kann, wenn man die Kompressibilität kennt; eventuell muß man auch (Arbeiten von *Pierre Weiß* über die ferromagnetischen Stoffe) die Wärme abziehen, welche dazu dient, den von selbst auftretenden Magnetismus des Stoffes zu zerstören. Um Resultate von einfacher Art zu erhalten, darf man nur den Teil der absorbierten Wärmemenge in Rechnung ziehen,

ı, den des Wasserstoffs, gleich 1 zu setzen. Nach dieser Übereinkunft
t man dann, wie wir gesehen haben, die Werte 16 und 12 für die
ıkoeffizienten des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs. Aber genauere
sungen haben bald gezeigt, daß diese Werte ein wenig zu hoch sind,
zwar um fast 1%. Man hat es deshalb vorgezogen, die ursprüngliche
einkunft zu ändern und hat sich dahin geeinigt, dem Sauerstoff,
cher öfter als der Wasserstoff bei genauen Bestimmungen vorkommt)
Atomkoeffizienten genau 16 zu geben. Der des Wasserstoffs wird
ı ungefähr auf ein halbes Tausendtel 1,0076 (das Mittel aus über-
immenden Werten, die nach sehr verschiedenen Methoden erhalten
len sind). Der Atomkoeffizient des Kohlenstoffs bleibt 12,00 mit
n Fehler von weniger als 0,001.

Wenn man diese Änderung vornimmt, so versteht es sich von
st, daß das Volumen V unserer gleich großen Gefäße (welche mit
verschiedenen flüchtigen Stoffen im Gaszustande bei bestimmter
peratur und Druck gefüllt sind) so gewählt wird, daß diejenigen
er Gefäße, welche Sauerstoffverbindungen enthalten, genau 16 g oder
Vielfaches von 16 g Sauerstoff enthalten.

17. Gesetz von Prout. Isotopen. Regel von Mendelejeff. —
wird aus den Ausführungen des vorigen Paragraphen erkannt haben,
die Differenz zwischen den Atomkoeffizienten des Sauerstoffs und
Kohlenstoffs genau 4 beträgt, d. i. beinahe viermal der Atomgewichts-
fizient des Wasserstoffs. Um sich von diesem und ähnlichen Fällen
ıenschaft zu geben, hatte Prout angenommen, daß die verschiedenen
ne ohne Gewichtsverlust durch Vereinigung einer notwendigerweise
zahligen Anzahl von Uratomen einer einzigen Art (zu außer-
ntlich festen und für uns unzersetzbaren Komplexen) entstünden, die
eicht identisch mit unseren Wasserstoffatomen sein sollten.

Diese Hypothese hat ein eigentümliches Geschick gehabt. Während
zuerst mit Begeisterung aufgenommen wurde, verließ man sie wieder,
genaue Messungen erwiesen, daß z. B. 34,457 der Atomkoeffizient
Chlors und 28,3 der des Siliciums ist. Daß aber etwas Wahres an
er Hypothese ist, springt in die Augen, wenn man das Verzeichnis
Atomkoeffizienten durchsieht, von dem die 25 ersten Zahlen in der
ıenfolge steigender Größe (mit Ausnahme einer Vertauschung der auf-

Neon, Ne = 20,2; Natrium, Na = 23,00; Magnesium, Mg = 24,3; Aluminium, Al = 27,1; Silicium, Si = 28,3; Phosphor, P = 31,0; Schwefel, S = 32,0; Chlor, Cl = 35,46.

Argon, A = 39,9; Kalium, K = 39,1; Calcium, Ca = 40,1; Scandium, Sc = 44; Titan, Ti = 48,1; Vanadium, V = 51,0; Chrom, Cr = 52,0; Mangan, Mn = 55,0.

Wenn die Werte der Atomkoeffizienten willkürlich verteilt wären, so könnte man darauf rechnen, daß unter 21 Elementen 4 auf 0,1 genau einen ganzzahligen Koeffizienten haben würden[1]); nun befinden sich aber abgesehen vom Sauerstoff (für den man einen ganzzahligen Koeffizienten eingesetzt hat), 11 Elemente in dieser Lage.

Dieses Rätsel hat seine Lösung gefunden, als die radioaktiven Umwandlungen Soddy und später Fajans zu der Überzeugung gebracht haben, daß zwei Atome verschiedene Gewichte und trotzdem so ähnliche chemische Eigenschaften besitzen können, daß die herkömmlichen Trennungsmethoden (welche aus der chemischen Affinität und der Kohäsion abgeleitet sind) vollkommen versagen. Solche Atome nennt man Isotopen (sie nehmen dieselbe Stelle in der Reihe der Elemente ein). Aber die Unterschiede der Masse erlauben doch eine Trennung. Sie wurde erreicht durch eine genügend energische fraktionierte Zentrifugierung (Nr. 57). Eine leichtere, aber nicht so weitgehende Trennung kann man an zwei, positive Strahlen (Nr. 103) aussendenden Isotopen erreichen, deren verschiedene Masse sie in verschiedenem Grade in einem elektrischen oder magnetischen Kraftfelde ablenkt. Auf diesem Wege hat Aston nachweisen können, daß unser Chlor ein Gemenge zweier Isotopen mit den ganzzahligen Atomkoeffizienten 35 und 37, und ebenso unser Silicium ein Gemisch zweier Isotopen mit den ganzzahligen Atomkoeffizienten 28 und 29 ist.

Hiermit wird aber die Proutsche Hypothese, da sie genügend bewiesen ist, ein Grundgesetz (siehe Nr. 103 und Anhang).

Eine andere sehr überraschende Regelmäßigkeit, welche zuerst von Mendelejeff aufgedeckt worden ist, wird durch obiges Verzeichnis klar, in dem man erkennt, daß einander das Helium, das Neon, das Argon (mit der Valenz Null); das Lithium, Natrium, Kalium (die einwertigen Alkalimetalle); das Beryllium, Magnesium, Calcium (die zweiwertigen

Wenn man die Atome nach steigenden Massen ordnet, so findet man mehrere Male Serien wieder, deren Elemente der Reihenfolge nach je den Elementen früherer Serien entsprechen.

Andere Eigenschaften als die Masse (das Volumen des Grammatoms im festen Zustande, charakteristische X-Strahlen usw.) führen ebenso dazu die Elemente in derselben Weise anzuordnen, sodaß jedes Element eine ganz bestimmte Ordnungszahl erhält (z. B. Kohlenstoff 6 und jeder der beiden Isotopen des Chlors 17). (Siehe die Tabelle am Ende des Anhanges).

18. Grammoleküle, und Avogadrosche Zahl. — Um die Atomkoeffizienten zu erhalten, haben wir uns identische Gefäße vorgestellt, welche mit den verschiedenen Stoffen im Gaszustande bei einer Temperatur und unter einem Druck angefüllt waren, daß diejenigen Gefäße, die mit einem sauerstoffhaltigen Gase gefüllt waren, genau 16 g Sauerstoff oder ein Vielfaches von 16 g enthielten. Die Massen der reinen Stoffe, welche unter diesen Bedingungen unsere verschiedenen Gefäße erfüllten, werden oft Grammoleküle genannt.

Die Grammoleküle der verschiedenen Stoffe sind die Massen dieser Stoffe, welche in sehr verdünntem Gaszustande (gleiche Temperatur und gleicher Druck) sämtlich gleiche Volumina einnehmen. Dabei ist das gemeinsame Volumen durch die Bedingung festgelegt, daß unter denjenigen Gasmassen, welche sauerstoffhaltig sind, diejenigen, die davon am wenigstens enthalten, genau 16 g enthalten müssen.

Kürzer, aber ohne Hinweis auf die theoretische Bedeutung des Gesetzes, kann man auch sagen:

Das Grammolekül eines Stoffes ist die Masse dieses Stoffes, welche in verdünntem Gaszustande dasselbe Volumen einnimmt, wie 32 g Sauerstoff bei derselben Temperatur und dem gleichen Druck (d. i. 22400 ccm unter „normalen“ Bedingungen).

Nach der Avogadroschen Hypothese müssen sämtliche Grammoleküle dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten. Diese Zahl N nennt man die Avogadrosche Konstante oder die Avogadrosche Zahl.[1]

Wenn man sagt, daß 1 Grammolekül 1 Grammatom eines Elementes enthält, so heißt das, daß jedes der N Moleküle dieses Grammoleküls

[1]) In Deutschland wird meistens die Zahl n der in 1 ccm enthaltenen Moleküle benutzt. Sie wird nach dem Forscher, der zuerst auf ihre Bedeutung hingewiesen hat, Loschmidtsche Zahl genannt (Anm. des Herausgebers).

1 Atom dieses Elementes enthält, und daß folglich sein Grammatom aus N Atomen besteht. Man erhält dann die Masse jedes Atoms, wenn man das entsprechende Grammatom durch die Avogadrosche Zahl dividiert, ebenso, wie man die eines Moleküls durch Division des entsprechenden Grammoleküls durch die Zahl N erhält. Die Masse o des Sauerstoffatoms ist $\frac{16}{N}$, die Masse h des Wasserstoffatoms $\frac{1,0076}{N}$, die Masse co_2 des Kohlendioxydmoleküls $\frac{44}{N}$ usw. Kann man die Avogadrosche Zahl ermitteln, so kann man sämtliche Massen der Moleküle und der Atome ermitteln.

19. Molekularformeln. — Ein Grammolekül, welches N durch p Atome Wasserstoff, q Atome Sauerstoff, r Atome Kohlenstoff gebildete Moleküle enthält, enhält somit p H Gramm Wasserstoff, q O Gramm Sauerstoff, r C Gramm Kohlenstoff. Die Formel $H_p\,O_q\,C_r$, welche klar ausdrückt, wie viele Atome jeder Art in dem Molekül oder wie viele Grammatome in dem Grammolekül enthalten sind, wird Molekularformel genannt.

Die Beispiele, welche wir angeführt haben (Nr. 14), um zu zeigen, auf welche Weise man von den Gasdichten zu den Atomverhältnissen gelangt, zeigen, daß die Molekularformel des Wassers H_2O (und nicht HO), die des Methans CH_4 und die des Acetylens $C_2\,H_2$ ist. Ebenso erkennt man aus diesen Beispielen, und das ist besonders interessant, daß man dem Wasserstoff die Formel H_2 (er erscheint also als eine zweiatomige Verbindung), dem Sauerstoff die Formel O_2, dem Ozon die Formel O_3 erteilen muß[1]. Es gibt auch einatomige Moleküle; solche bilden die Dämpfe von Quecksilber, Zink und Cadmium.

Struktur der Moleküle.

20. Die Substitutionen. — Die Bedeutung der Formelschreibweise, wie sie der Avogadroschen Hypothese entspringt, tritt besonders hervor durch die schier unbegrenzte Möglichkeit, die sie uns bietet, Reaktionen darzustellen und vorherzusehen. Besonders der Begriff der chemischen Substitution, welcher für die organische Chemie so bedeutungsvoll ist, ist geradezu durch diese Schreibweise geschaffen worden.

Mischen wir Methan mit der Molekularformel CH_4 mit Chlor und setzen wir das Gemisch der (vorsichtigen) Wirkung des Lichtes aus, so

[1]) Man sieht, daß es nicht logischer ist zu sagen „Atom Sauerstoff" als „Atom Ozon". Jeder Art von Atomen müßte ein Name entsprechen, der von den Namen der verschiedenen Stoffe verschieden ist, welche die Atome dieser Art durch gegenseitige Verbindung bilden können.

verändert sich die Mischung und enthält bald außer Chlorwasserstoffsäure als Bestandteile[1]) 4 Stoffe, welche die Molekularformeln CH_4 (Methan), CH_3Cl (Monochlormethan oder Chlormethyl), CH_2Cl_2 (Dichlormethan), $CHCl_3$ (Chloroform), CCl_4 (Kohlenstofftetrachlorid) besitzen.

Man gelangt von einer dieser Formeln zur folgenden, wenn man in dem Formelbild ein H durch ein Cl ersetzt, und man kann nicht umhin, sich zu fragen, ob die entsprechende chemische Reaktion nicht einfach in eine Substitution des einen Atoms Chlor für das eine Atom Wasserstoff ohne andere tiefgreifende Änderungen und ohne Modifikation der molekularen Struktur besteht. So naturgemäß diese Hypothese auch ist, sie bleibt doch eine Hypothese; denn es könnte sich sehr wohl eine Umwälzung in den Bindungsverhältnissen und der Lage der Atome vollziehen, wenn die Atomgruppe ein Atom Wasserstoff verliert und dafür 1 Atom Chlor aufnimmt.

21. Ein Versuch, die Atomgewichte auf rein chemischem Wege zu bestimmen. — Gewisse Forscher haben in den Substitutionen ein untrügliches Mittel zu finden geglaubt, die Atomgewichtsverhältnisse zu erhalten, ein Mittel, welches sie unabhängig von den Gasdichten und der Avogadroschen Hypothese machte. Ich glaube, daß es sich lohnt, eine Vorstellung von diesen lehrreichen Überlegungen zu entwickeln, obgleich sie ohne Zweifel nicht genügend streng sind.

Wenn man z. B. auch bei völliger Unkenntnis der Molekularformeln (*und darin besteht ja gerade die ganze Frage*) Grund dazu zu haben glaubt, es als möglich anzusehen, daß der Wasserstoff des Methans in 4 gleichen Teilen „ersetzt“ werden kann, so kann man nicht leugnen daß das Methanmolekül wahrscheinlich 4 Atome Wasserstoff enthält. Denn dieses Molekül wiegt wie jede Masse Methan (nach der Gewichtsanalyse) viermal so viel als der Wasserstoff, den es enthält; das Methanmolekül wiegt also 16 mal so viel als das Wasserstoffatom. Man findet dann mit demselben Wahrscheinlichkeitsgrade durch ähnliche Vorgänge, daß das Benzolmolekül 6 Atome Wasserstoff enthält und 78 mal so viel wie ein Atom Wasserstoff wiegt. Die molekularen Massen des Methans und des Benzols stehen also in dem Verhältnisse von 16 : 78. Andererseits (und ebenso für jede Masse Methan) wiegt der Kohlenstoff des Methanmoleküls 3 mal so viel wie der Wasserstoff, den es enthält, also 12 mal so viel wie das Wasserstoffatom; und dieser Kohlenstoff besteht wahrscheinlich aus einem einzigen Atom; denn kein Stoff, welcher gleicher-

[1]) Welche man durch fraktionierte Destillation trennen oder doch wenigstens in dem Gemische nachweisen kann, da man dieselben Stoffe auf andere Art in reiner Form darstellen kann.

maßen durch „Substitution“ untersucht wurde, ergibt ein kleineres Verhältnis zwischen dem in seinem Molekül enthaltenen Kohlenstoff und dem Wasserstoffatom. Der Kohlenstoff des Benzolmoleküls, welcher 12 mal so viel als die 6 Atome Wasserstoff wiegt, d. i. 72 mal so viel als ein Atom Wasserstoff, ist also aus 6 Atomen zusammengesetzt.

Wir finden so auf rein chemischem Wege durch die Molekularformeln CH_4 und C_6H_6 des Methans und des Benzols das Verhältnis $^1/_{12}$ der Atommassen des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs und das Verhältnis $^{16}/_{78}$ der Massen der Moleküle jener Verbindungen.

Zwei Massen dieser Stoffe, welche in diesem Verhältnis 16 : 78 zueinander stehen, werden also je gleich viel Moleküle enthalten. Auch Dichtebestimmungen lehren, daß die Massen Methan und Benzol, welche im Gaszustande bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck dasselbe Volumen einnehmen, untereinander genau in dem Verhältnisse von 16 : 78 stehen, infolgedessen gleich viel Moleküle enthalten müssen.

Dieses Resultat würde, verallgemeinert, den Avogadroschen Satz, aber nicht als Hypothese, sondern als Gesetz ergeben.

Man wird die Folgerungen dieser bestechenden Theorie[1]) noch vervollständigen können. Sie hat in letzter Zeit eine große Bedeutung dank der Bemühungen von Lespiau und L. J. Simon im französischen Unterrichtswesen gewonnen; denn die Betrachtung der Substitutionen erlaubt allein gewisse Molekularformeln zu erhalten (wie z. B. die der Essigsäure). Aber ich glaube bestimmt, und ich schließe mich damit der Ansicht G. Urbains an, daß sie (in ihrer jetzigen Gestalt wenigstens) noch nicht genügt, in logischer Folgerung die Beziehungen sämtlicher Atomgewichte zu ergeben.

Vor der Hand kann ich mich an keinen Fall erinnern, in dem sie wirklich dazu gedient hat, diejenigen Atomgewichte, welche sämtlich schon durch die früher aufgezählten Mittel festgelegt wurden, zu erhalten. Wenn man noch dazu annimmt, daß sie sich ohne diese Hilfsmittel hätte entwickeln können, so bezweifle ich stark, daß sie zwingende Beweise erbracht hätte. Wenn man, ohne hierauf Rücksicht zu nehmen, es als durch den Versuch bewiesen ansieht, daß der Wasserstoff im Methan zu vier gleichen Teilen ersetzt werden kann, so folgt das übrige hieraus ohne weiteres. Aber würde dieses Wort, „ersetzt“, welches sofort durch den blosen Anblick der als bekannt vorausgesetzten Molekularformeln uns aufgezwungen wird, auch durch die chemischen Reaktionen

[1]) Sie ist eingeführt worden (unter Ausschluß jeglicher weiterer Theorie) im elementaren Unterrichte der Mädchenschulen.

allein und durch die Untersuchung der Reaktionsprodukte ohne vorgefaßte Meinung uns in den Sinn kommen?

Es fehlt tatsächlich nur noch, daß diese Produkte der fortschreitenden Einwirkung des Chlors auf Methan einander ebenso nahe verwandt wären, wie beispielsweise die verschiedenen Alaune oder die Chloride, Bromide und Jodide desselben Metalles. Hier ist die Analogie so auffallend, daß die Vorstellung der Substitution sich unwillkürlich aufdrängt (obgleich das Wort für diese Fälle noch nicht angewendet worden ist) und wie wir gesehen haben, früher als jede andere Lehre einen wertvollen Hinweis auf die Atomgewichte gegeben hat.

Im Gegenteil ist es höchst zweifelhaft, ob Chemiker, welche wirklich keine Ahnung von der Formel des Methans hätten, genügend große Analogien zwischen dem Methan und Chlormethyl würden aufzufinden wissen, um zur Überzeugung einer identischen molekularen Struktur zu gelangen. Sie hätten sehr gut (und das ist nur eine durchaus mögliche Hypothese), wenn sie für die Atomgewichte des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs 6 und 1 angenommen hätten, den zwei in Rede stehenden Stoffen die Formeln CH_2 und CH_2 CH Cl geben können, wodurch das Chlormethyl zu einer Additionsverbindung geworden wäre. Und soll noch daran erinnert werden, daß genau ein halbes Jahrhundert lang die Mehrzahl der Chemiker, im Bewußtsein der Tatsache, daß Kalium nur die Hälfte des im Wasser, mit dem es reagiert, enthaltenen Wasserstoffs austreibt, dem Wasser die Formel HO und dem Ätzkali die Formel KO HO erteilten, da sie in ihm eine Additionsverbindung sahen, während wir es als eine durch Substitution entstandene Verbindung mit der Formel KOH betrachten, seitdem wir dem Wasser die Formel HOH geben?

Kurz, eine rein chemische Theorie, welche zur Bestimmung der Atomkoeffizienten und der Molekularformeln genügte, ist noch nicht aufgestellt worden, und es erscheint zweifelhaft, ob man, ausgehend von den gegenwärtig bekannten Tatsachen, eine solche aufstellen könnte, welche wirklich die vorhergehende Kenntnis der Atomkoeffizienten oder wenigstens einiger fundamentaler Molekularformeln, wie z. B. die des Wassers, nicht voraussetzt.

22. Minimalveränderung der reagierenden Moleküle. Valenz. — Wie wir bereits erwähnt haben, erlauben die durch die Betrachtung der Molekularformeln in die Augen springenden Substitutionen eine ungeheure Zahl von Reaktionen vorauszusehen und zu erklären, und liefern hierdurch eine schlagende Bestätigung für die Avogadrosche Hypothese. Darüber bedarf es jedoch neuer Hypothesen, welche den Begriff der Substitution schärfer umschreiben und erweitern.

Wenn wir sagen, daß das Methan CH_4 und das Chlormethyl CH_3Cl dieselbe Molekularstruktur haben, so setzen wir voraus, daß die Gruppe CH_3 durch die Chlorierung nicht verändert worden ist und daß sie ebenso an das Atom Cl wie an das Atom H gebunden ist. Das ist eine fortwährend in der Chemie angewendete Forderung: dauernd stellt man sich vor (ohne es immer klar auszusprechen), daß das reagierende Molekül die geringste innere Veränderung, welche mit der Reaktion vereinbar ist, erführe. Man sagt z. B., daß die Gruppe CH_3 des Chlormetyls in dem Molekül CH_4O des Methylalkohols enthalten sei (den man deshalb CH_3OH schreibt), weil die Einwirkung von Chlorwasserstoff HCl auf diesen Alkohol (neben Wasser HOH) dieses Chlormethyl CH_3Cl, welches wir schon kennen, gibt.

Ebenso kann man einen Apparat, der aus durch Schrauben oder Haken aneinandergefügten Teilen besteht, auseinandernehmen, ohne einen wesentlichen Teil desselben zu zerlegen, und kann diesen dann eventuell wieder unter Benutzung derselben Haken oder Befestigungsmittel in einen zweiten Apparat einfügen. Dieses grobe Bild läßt genugsam verstehen, wie eine Substitution nicht nur eines Atoms durch ein anderes, sondern auch einer Atomgruppe durch eine andere Atomgruppe möglicherweise vor sich geht, und daß die Art der Bindungen, welche sie zur Betätigung bringt, ganz den Vorstellungen entspricht, die man sich von der chemischen Vereinigung überhaupt gebildet hat.

Wir haben in der Tat noch keine Annahme über die Kräfte gemacht, welche die Atome eines Moleküls zusammenhalten. Es wäre möglich, daß jedes Atom dieses Moleküls mit jedem der übrigen durch eine mit ihrer Natur veränderliche und mit der Entfernung sehr schnell abnehmende Anziehungskraft verbunden wäre. Aber eine solche Hypothese führt zu keiner zu verwirklichenden Voraussage und stößt auf bedeutende Schwierigkeiten. Wenn das Wasserstoffatom durch ein anderes Wasserstoffatom angezogen wird, warum sollte dann das einzige aus Wasserstoffatomen bestehende Molekül H_2 sein, so zwar, daß die Verbindungsfähigkeit des Wasserstoffs mit sich selbst erschöpft ist, sobald sich zwei Atome vereinigt haben? Alles vollzieht sich so für uns, als wenn das Wasserstoffatom eine einzige Hand ausstreckte. Sobald diese Hand eine andere Hand ergriffen hat, ist die Verbindungsfähigkeit des Atoms erschöpft: das Wasserstoffatom wird einwertig genannt.

Allgemeiner ausgesprochen nehmen wir an, daß die Atome eines Moleküls durch eine Art von Haken oder Hände so vereinigt sind, daß jede Bindung nur zwei Atome vereinigt, ohne im geringsten von den anderen vorhandenen Atomen beeinflußt zu werden.

Natürlich denkt niemand daran, daß an den Atomen wirklich kleine Häkchen oder kleine Hände vorhanden wären, aber die vollkommen unbekannten Kräfte, welche sie vereinigen, müssen solchen Verknüpfungen entsprechen, welche man Valenzen nennt, um dem menschlichen Körper entlehnte Ausdrücke zu vermeiden.

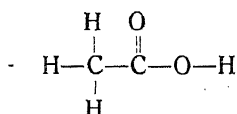
Wenn alle Atome einwertig wären, könnte ein Molekül nie mehr als zwei Atome enthalten: es gibt also auch mehrwertige Atome. Nunmehr beschränkt nichts die Anzahl der in einem Moleküle enthaltenen Atome, mit Ausnahme der Zersetzlichkeit, welche umso größer wird, je mehr Atome ein Molekül bilden (die Zahl der Kinder, welche sich zur Bildung eines Kreises die Hände reichen, ist nicht beschränkt). Der Sauerstoff z. B. ist mindestens zweiwertig, weil seine Atome sowohl das Molekül O_2 als das Molekül O_3, das Ozon, bilden können.

Das Bild selbst, welches wir gegeben haben, genügt für die Vorstellung, daß die Zahl der von einem Atom betätigten Valenzen von einer Verbindung zur anderen vaiieren kann. Wenn ein Mensch mit seinen zwei Händen ein zweiwertiges Atom darstellt, so hindert uns nichts daran, uns vorzustellen, daß er eine Hand in eine seiner Taschen stecken und dann gewissermaßen einwertig fungieren, oder daß er eventuell, indem er noch *eine neue Valenz von abweichender Art in Tätigkeit setzt*, ein Objekt mit den Zähnen erfassen und auf diese Weise dreiwertig fungieren kann. Allerdings können wir in der Regel diese Möglichkeit vernachlässigen.

Ebenso betätigt im allgemeinen jedes Atom die gleiche Zahl von Valenzen in den verschiedenen Verbindungen, in die es eintritt. Niemals ist man dazu gekommen zu vermuten, daß der Wasserstoff mehrwertig sein könnte: das Chlor, Brom und Jod, welche den Wasserstoff Atom für Atom vertreten können, sind auch einwertig. Der Sauerstoff ist im allgemeinen zweiwertig wie im Wasser, HOH, der Stickstoff dreiwertig wie im Ammoniak NH_3, oder fünfwertig wie im Salmiak NH_4Cl, der Kohlenstoff vierwertig wie im Methan CH_4. Aber die unzweifelhafte Existenz der Moleküle NO im Stickoxyd genügt uns vor Augen zu führen, daß der Sauerstoff und der Stickstoff nicht immer zweiwertig bzw. dreiwertig sind, und ebenso Sauerstoff und Kohlenstoff nicht beide gleichzeitig ihre gewöhnlichen Valenzen im Kohlenoxyd CO betätigen. Es versteht sich von selbst, daß der Begriff der Valenz, obwohl sonst wohlbegründet, viel von seiner Nützlichkeit einbüßen würde, wenn ähnliche Anomalien häufig auftreten würden.

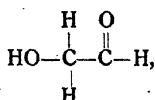
23. *Konstitutionsformeln.* — Wenn man die Bildungsbedingungen einer Verbindung kennt, kann man oft unter Annahme der

geringsten Atomverschiebung vollkommen bestimmen, welche Atome in dem Moleküle dieser Verbindung und mit wieviel Valenzen diese miteinander verbunden sind. Das nennt man die Konstitution der Verbindung ermitteln. Dabei können Zweifel bestehen bleiben, sobald diese Konstitution durch eine einzige Art von Reaktionen bestimmt worden ist. Aber diese Unsicherheit wird gering, wenn mehrere Serien verschiedener Reaktionen auf dieselbe Konstitution hinweisen. Bezeichnet man jede abgesättigte Valenz durch einen Bindestrich, so kann man damit die Verbindung durch eine *Konstitutionsformel* darstellen, welche eine vorzügliche Vorstellung von den möglichen Reaktionen der Verbindung gibt. Man ist z. B. auf verschiedenen Wegen zu der Annahme gekommen, daß die Bindungen im Molekül der Essigsäure sich durch die Formel

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & O & & \\ & & | & & \| & & \\ H & - & C & - & C & - & O - H \\ & & | & & & & \\ & & H & & & & \end{array}$$

ausdrücken lassen. Durch sie wird man sofort auf die verschiedenen Funktionen der Wasserstoffatome (drei sind ersetzbar durch Chlor und das vierte durch ein Metall), der Sauerstoffatome (die Gruppe OH ist bei der Bildung des Acetylchlorids CH_3COCl ausgetrieben worden) und der Kohlenstoffatome selbst (die Einwirkung einer Base KOH auf ein Acetat CH_3CO_2K spaltet das Molekül in Methan und Carbonat) hingewiesen.

Die Konstitutionsformeln haben in der Chemie des Kohlenstoffs eine fundamentale Wichtigkeit erlangt. Ich will nur erwähnen, mit welcher Leichtigkeit sie die Unterschiede der Eigenschaften zwischen *isomeren* Stoffen (Moleküle, die aus denselben Atomen, aber in verschiedenartiger Bindung gebildet sind[1])), erklären und die Zahl der möglichen Isomeren vorauszusehen erlauben. Jedoch will ich mich nicht länger dabei aufhalten, die mannigfachen Dienste, die sie geleistet haben, aufzuzählen, sondern beschränke mich darauf zu bemerken, daß die 200000 Konstitutionsformeln, deren sich die organische Chemie bedient[2]), ebensoviele

1) Z. B. das Äthanolal

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & O \\ & & | & & \| \\ HO & - & C & - & C - H, \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array}$$

welches eine Aldehyd- und eine Alkoholfunktion besitzt und der Essigsäure isomer ist.

2) Siehe das Lexikon von *Beilstein*.

Beweise zugunsten der Atombezeichnung und der Valenztheorie darstellen[1]).

24. Stereochemie. — Ist die Konstitution eines Moleküls hinsichtlich der Bindungen der Atome bekannt, so muß man sich fragen, wenn man sich dieses Molekül wie ein beinahe starres Gebäude mit wohl definierbarer Form vorstellt, welche Lage seine verschiedenen Atome im Raume einnehmen. Man hat deshalb dreidimensionale Modelle hergestellt, welche die bezüglichen Lagen der Atome im Molekül darstellen. Dieses neue Problem, welches zunächst vielleicht keinen Sinn zu haben scheint (die Valenzen könnten ja wie biegsame, an der Bindungsstelle am Atom bewegliche Bänder fungieren, welche keine bestimmte Konfiguration zur Folge haben), hat die Anfänge ihrer Lösung erhalten, dank der schönen Arbeiten von Pasteur, Le Bel und van t'Hoff, deren Grundbegriffe ich wenigstens geben will.

Wir wollen uns vorstellen, daß man in einem Methanmolekül CH_4 nach und nach 4 Wasserstoffatome durch 4 einwertige Gruppen R_1, R_2, R_3, R_4, welche sämtlich voneinander verschieden sind, ersetzte. Wenn diese 4 Gruppen ganz willkürliche Plätze um das Kohlenstoffatom herum einnehmen könnten, dann könnte auf diese Weise nur eine einzige Substitutionsverbindung erhalten werden. Nun findet man aber zwei, welche zwar sehr analog, ja selbst bezüglich gewisser Eigenschaften identisch (sie haben denselben Schmelzpunkt, dieselbe Löslichkeit, denselben Dampfdruck usw.), aber in anderen Hinsichten deutlich verschieden sind. Z. B. unterscheiden sich ihre Kristalle, obwohl sie beim ersten Anblick identisch zu sein scheinen, in Wirklichkeit wie ein rechter Handschuh vom linken, welche, wie wir genugsam wissen, einander nicht vertreten können.

Man wird diese Isomerie leicht verstehen, wenn man annimmt, daß die 4 Valenzen des Kohlenstoffs an den 4 Spitzen eines regulären, praktisch nicht deformierbaren Tetraeders sitzen. Man kann so tatsächlich auf

[1]) Es ist außerdem möglich und sogar wahrscheinlich, daß Bindungen anderer Art, welche weniger fest sind und in gleichem Maße nur begrenzte Bindungsfähigkeit besitzen, zwischen Atomen oder Molekülen in Tätigkeit treten können. Es entstehen dann „Molekularverbindungen" wie man sie in den Doppelsalzen oder den Komplexsalzen annehmen muß, welche hauptsächlich im festen Zustande bekannt sind. Ausschließlich um die Möglichkeit verschiedenartiger Bindungen zu verstehen, möge man sich vorstellen, daß die gewöhnlichen Valenzen ihre Betätigung etwa elektrostatischen Anziehungen verdanken, daß aber außerdem zwei Moleküle (oder selbst Atome) einander wie Magnete anziehen können, so daß sie fähig werden, astatische Systeme ohne magnetische Wirkung nach außen zu bilden (wie bei der häufig beobachteten Polymerisation durch Molekülverdoppelung).

zwei verschiedene, nicht zur Deckung zu bringende Arten 4 untereinander verschiedene Objekte auf den Spitzen eines solchen Tetraeders anbringen, und die zwei Anordnungen sind symmetrisch wie Bild und Spiegelbild, wie ein rechter und ein linker Handschuh. Wenn aber außerdem der Tetraeder nicht regulär wäre, dann würden mehr als zwei Anordnungen, die verschiedenen festen Stoffen entsprechen würden, möglich sein (und überdies müßte man dann auch, allerdings im Widerspruch mit der Erfahrung, mehrere zweifach substituierte Derivate von derselben Formel $CH_2R'R''$ erhalten).

Es gewinnt sonach die Vorstellung an Wahrscheinlichkeit, daß die molekularen Gebäude wenigstens annähernd mit festen Körpern vergleichbar sind, deren Konfiguration die Stereochemie (von στερέος, fest) zu bestimmen bestrebt ist. Diese Starrheit der Bindungen zwischen Atomen wird uns noch wahrscheinlicher werden, wenn wir die spezifischen Wärmen der Gase kennen lernen werden (Nr. 42).

Die Lösungen.

25. Gesetze von Raoult. — Die eben besprochenen physikalischen und chemischen Methoden genügen nicht immer zur Festlegung der Konstitution oder selbst der Molekularformel der verschiedenen Stoffe. Sie werden glücklicherweise vorzüglich durch das experimentelle Studium der verdünnten Lösungen unterstützt.

Die Bestimmung der Formel eines nicht flüchtigen Stoffes kann mit Schwierigkeiten verbunden sein. Das ist der Fall bei den zahlreichen „Kohlehydraten“, deren Analyse uns nur beweist, daß sie die Formel $C_n H_{2n} O_n$ besitzen müssen, deren chemische Eigenschaften aber zur Ermittelung von n nicht immer genügen.

Nun weiß man aber seit langer Zeit ganz genau, daß die Lösung eines nicht flüchtigen Stoffes in einer Flüssigkeit wie Wasser einen tieferen Gefrierpunkt, einen geringeren Dampfdruck, einen höheren Siedepunkt als das reine Lösungsmittel besitzt. So gefriert das Meerwasser bei -2^0 und siedet (unter normalem Druck) bei $100,6^0$.

Aber, solange man sich auf das Studium von wässerigen Salzlösungen beschränkte, konnte man diese qualitativen Regelmäßigkeiten nicht präzisieren. Erst Raoult, welcher mit Lösungen arbeitete, die im Gegensatze zu diesen Salzlösungen den elektrischen Strom nicht merklich leiten, also nicht „Elektrolyte“ sind, stellte folgende Gesetze auf (1884):

1. Bei jeder gelösten Substanz ist der Einfluß auf die Eigenschaften des Lösungsmittels proportional der Kon-

zentration[1]). Die Erniedrigung des Gefrierpunktes ist 5mal so groß bei einer Zuckerlösung, welche 100 g Zucker im Liter enthält, als für eine solche, die nur 20 g enthält.

2. Zwei Substanzen irgend welcher Art üben bei gleicher molekularer Konzentration denselben Einfluß aus. Oder genauer, zwei Lösungen (in demselben Lösungsmittel) welche im gleichen Volumen gleich viel Grammoleküle gelöst enthalten, haben denselben Gefrierpunkt, denselben Dampfdruck und dieselbe Siedetemperatur.

Es wird uns vorläufig genügen, diese Regeln zu kennen; es sei indessen hinzugefügt, daß die Raoultschen Sätze in vollständigerer Form aussagen, daß der Einfluß der gelösten Substanz an eine gegebene molekulare Konzentration gebunden ist. Wenn man in $\mathfrak{N}$ Grammolekülen eines Lösungsmittels, welches den Dampfdruck p besitzt, n Grammmoleküle (irgendwelcher Art) löst, und die so erhaltene Lösung den Dampfdruck p' besitzt, so ist die relative Dampfdruckerniedrigung, d. i. $\frac{p-p'}{p}$ genau gleich $\frac{n}{\mathfrak{N}}$: wenn man 1 Grammolekül irgendwelcher Art in 100 Grammolekülen des Lösungsmittels löst, so drückt man den Dampfdruck um 0,01 seines ursprünglichen Wertes herab[2]).

Wohlverstanden gelten alle diese Gesetze nur für verdünnte Lösungen, d. h. die molekularen Konzentrationen müssen denjenigen analog sein, bei denen die Gase dem Marioteschen Gesetze folgen (höchstens von der Größenordnung 1 Grammolekül pro Liter).

Vernünftigerweise muß man den Schluß ziehen, daß diese Gesetze ebensogut auf Stoffe angewendet werden können, deren Molekularformel wir noch nicht wissen, wie auf solche, deren Formel uns bekannt ist. Wenn also z. B. eine Masse m eines Stoffes mit noch unbekannter Formel auf den Siedepunkt des Lösungsmittels in alkoholischer Lösung den 3. Teil derjenigen Änderung ausübt, welche ein Grammolekül irgendeines Stoffes von bekannter Zusammensetzung in demselben Volumen hervorruft, so ist das unbekannte Grammolekül gleich 3 m. Hierdurch wächst die Möglichkeit der Bestimmung der Molekularkoeffizienten ganz ungeheuer.

26. Analogie zwischen Gasen und verdünnten Lösungen. Osmotischer Druck. — Trotz der Klarheit und Genauigkeit der Raoultschen Gesetze waren sie doch nur empirische Regeln. Van

---

[1]) Dieses Gesetz wurde vor Raoult bereits von Wüllner und Blagdan aber für Elektrolyte aufgestellt, für die es gerade nicht exakt giltig ist.

[2]) Die sich auf die Änderungen der Siede- und Gefriertemperatur beziehenden Regeln folgen notwendigerweise aus denen, die die Änderung des Dampfdruckes ergeben, nach einer thermodynamischen Überlegung, auf die hinzuweisen genügen möge.

t'Hoff gab ihnen erst fundamentale Bedeutung durch Verknüpfung derselben mit den Hauptgesetzen des Gaszustandes, welche er bei den verdünnten Lösungen wiederfand.

Daß diese Gesetze für alle verdünnten Stoffe, gleichviel ob gasförmig oder gelöst, giltig sind, erkannte er aus den Untersuchungen verschiedener Botaniker über die Osmose. Jede lebende Zelle ist von einer Membran umschlossen, welche das Wasser ungehindert durchtreten läßt, dagegen die Diffusion gewisser gelöster Stoffe hindert, wodurch die Zelle Wasser aufnimmt oder verliert, je nach der Konzentration der wässerigen Lösung, in der sie sich befindet (de Vries), ein Umstand, welcher notwendig den Druck im Innern der Zelle vergrößert oder vermindert (man weiß, daß Blumen sich aufrichten, wenn ihr Stengel in reines Wasser taucht; daß sie dagegen welken, wenn dieses Wasser salz- oder zuckerhaltig ist).

Pfeffer ist es gelungen, starre Zellen, welche von einer Cupriferrocyanidmembran umschlossen sind, mit diesen Eigenschaften künstlich darzustellen.[1] Wenn eine solche mit einem Manometer versehene und mit einer Zuckerlösung gefüllte Zelle in reines Wasser getaucht wird, so wächst der Druck im Innern fortschreitend, da das Wasser eindringt. Andererseits kann man sich leicht davon überzeugen, daß kein Zucker austritt: man nennt die Ferrocyanidmembran semipermeabel[2]. Der Überschuß des inneren über den äußeren Druck strebt zuletzt einem Grenzwerte zu, welcher für jede bestimmte Temperatur der Konzentration proportional ist. Dieser wächst, wenn die Temperatur steigt, und sinkt wieder auf den alten Wert (indem die Zelle dann Wasser verliert), wenn die Temperatur auf den ursprünglichen Wert zurückkehrt. Diese Grenzdruckdifferenz, welche erreicht wird, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, heißt der osmotische Druck der Lösung.[3]

Wenn sich im Innern eines Zylinders eine wässerige Zuckerlösung und darüber, von der Lösung durch einen halbdurchlässigen Kolben getrennt, reines Wasser befände, so könnte man den Zucker innerhalb des Wassers zusammendrücken oder sich ausdehnen lassen, je nachdem man

---

[1]) Das sind poröse Tonzylinder, welche mit einer Haut von Cupriferrocyanid imprägniert worden sind. Der Zylinder, welcher zuerst mit Wasser durchfeuchtet, dann mit einer Lösung von Cuprisulfat gefüllt wurde, wird in eine Lösung von Kaliumferrocyanid eingetaucht. Die Niederschlagsmembran bildet sich in dem schwammartigen Gefüge des Porzellans, in dem sie sich nicht verschieben kann. Man wäscht den Zylinder aus, füllt ihn mit Zuckerlösung und verschließt ihn mit einem festen Kitt.

[2]) Halbdurchlässig (Anm. des Herausgebers.)

[3]) Die Größenordnung beträgt 4 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur für eine Zuckerlösung von 6%.

auf den Kolben einen größeren oder geringeren Druck ausübte als derjenige ist, der gerade dem osmotischen Druck gleichkommt. Da weiter dieser Druck, welcher der Konzentration proportional ist, in umgekehrtem Verhältnis zu dem vom Zucker eingenommenen Volumen steht, so kommt es auf dasselbe hinaus, wenn man nur die Kompressionsarbeit in Betracht zieht, ob man ihn auf ein Gas oder auf einen gelösten Stoff ausübt.

Van t'Hoff, welcher unter diesem Gesichtspunkt die Pfefferschen Versuche deutete, stellte deshalb folgenden Satz auf (van t'Hoffsches Gesetz):

Jeder gelöste Stoff übt auf eine Wand, die ihn zurückhält und nur dem Lösungsmittel den Durchtritt gestattet, einen osmotischen Druck aus, welcher gleich dem Drucke ist, den ein gasförmiger Stoff mit einem Gehalt von der gleichen Zahl von Grammolekülen in demselben Volumen entwickeln würde.

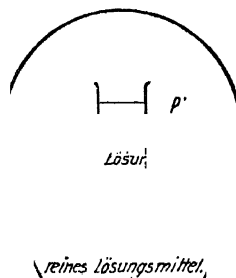
Nimmt man noch die Avogadrosche Hypothese hinzu, so kommt man zu folgendem Satze:

Im Gas- oder Lösungszustande übt dieselbe Zahl von Molekülen irgendwelcher Art in demselben Volumen und bei derselben Temperatur den gleichen Druck auf die sie einschließenden Wände aus.

Wendet man das van t'Hoffsche Gesetz auf den Zucker (dessen Grammolekül 342 g beträgt) an, so erhält man auf 1⁰/₀ genau die von Pfeffer gemessenen osmotischen Drucke. Diese überraschende Bestätigung könnte streng genommen zufällig sein. Aber van t'Hoff hat alle Zweifel dadurch beseitigt, daß er zeigte, daß seine Behauptung notwendig aus den verschiedenen, schon bekannten Gesetzen hervorgeht. Im besonderen ist das Gesetz von van t'Hoff notwendigerweise streng, wenn die Gesetze von Raoult zwingend sind (und umgekehrt)[1].

---

[1]) Das sieht man leicht ein, wenn man einer (späteren) Überlegung von Arrhenius folgt.

Es befinde sich an einem Orte, an dem die Beschleunigung durch die Schwerkraft den Wert g hat, in einem geschlossenen luftleeren Raume eine vertikale Flüssigkeitssäule einer Lösung, welche von dem reinen Lösungsmittel durch eine semipermeable Wand getrennt ist. Die Lösung enthalte n Grammoleküle des gelösten (nicht flüchtigen) Stoffes auf $\mathfrak{N}$ Grammmoleküle des Lösungsmittels. Nehmen wir an, daß das Gleichgewicht bei einem Niveauunterschiede h erreicht ist. Es sei d die (mittlere) Dichte des Dampfes und D die viel größere

Figur 1.

27. Die Ionen. Hypothese von Arrhenius. Wir wissen bis jetzt noch nicht, warum eine Lösung, die den elektrischen Strom leitet, z. B. eine Kochsalzlösung, nicht den Gesetzen von Raoult (und folglich auch nicht den van t'Hoffschen Gesetzen) gehorcht.

Machen wir uns zunächst klar, welcher Art die Abweichung ist: die Masse der Salzlösung, welche 1 Grammatom Natrium (N = 23) und 1 Grammatom Chlor (Cl = 35,5), d. i. im ganzen 1 Grammolekül = 58,5 g Chlornatrium, NaCl enthält, erstarrt bei tieferer Temperatur als dasselbe Volumen einer Lösung, welche 1 Grammolekül eines Nichtleiters, wie Zucker, enthält. Wenn die Verdünnung wächst, so wächst das Verhältnis der Gefrierpunkterniedrigungen, welche durch 1 Grammolekül des Salzes und 1 Grammolekül Zucker hervorgerufen werden, und strebt asymptotisch dem Werte 2 zu so zwar, daß in höchst verdünnter Lösung 1 Grammmolekül des Salzes denselben Einfluß wie 2 Grammoleküle Zucker ausüben.

Alles das vollzieht sich so, als wenn das Salz in Lösung teilweise in zwei Komponenten dissoziiert sei, von denen jede für sich den Raoultschen Gesetzen folgt, und als wenn diese Dissoziation vollständig würde, wenn die Verdünnung sehr groß ist. Es sei hinzugefügt, daß die Moleküle NaCl sich in Atome Na (Natrium) und Cl (Chlor) spalten, und daß eine sehr verdünnte Lösung wirklich nicht mehr Kochsalz, sondern Natrium und Chlor im Zustande freier Atome enthält. Und das wagte ein junger

---

Dichte des Lösungsmittels (welche annähernd gleich der der Lösung ist). Es bedeuten p' und p die Drucke der Dämpfe, die in Berührung mit der Lösung und dem Lösungsmittel sich befinden. Dann ist nach der Definition des osmotischen Druckes P der Druck am Boden der Lösung p + P. Wendet man die Fundamentalgesetze der Hydrostatik auf die Lösung und den Dampf an, so erhält man:

$$p - p' = ghd$$
$$\text{und} \quad p + P = p' + ghD$$

und man erhält, wenn man gh eliminiert:

$$P = (p - p') \frac{D - d}{d}$$

oder abgerundet, da d gegen D zu vernachlässigen ist:

$$P = p - p' \frac{D}{d} = \frac{p - p'}{p} \frac{p}{d} D$$

d. i. nach einem oben angeführten Gesetze von Raoult:

$$P = \frac{n}{\mathfrak{N}} \frac{p}{d} D.$$

Sei v das Volumen von 1 Grammolekül M des Lösungsmittels unter dem Drucke p im Gaszustande (so daß $\frac{p}{d} = \frac{pv}{M}$); beachten wir ferner, daß $\frac{\mathfrak{N} M}{n D}$ das Volumen V ist, welches 1 Grammolekül des gelösten Stoffes in der Lösung einnimmt, so erhalten wir schließlich:

$$PV = pv$$

und das ist gerade das van t'Hoffsche Gesetz.

Mann von 25 Jahren, Arrhenius (1887) mit einer genialen Kühnheit zu behaupten.

Diese Idee schien vielen Chemikern gegen alle Vernunft zu sprechen, und das ist sehr merkwürdig; denn sie war, wie Wi. Ostwald sogleich richtig hervorhob, in Wirklichkeit durchaus im Einklange mit der allen geläufigen Erfahrung und mit der für die Salze angewendeten binären Nomenklatur: daß alle gelösten Chloride gewisse Reaktionen gemeinsam haben, welches Metall auch mit dem Chlor verbunden ist, kann man nur verstehen, wenn in allen diesen Lösungen eine gleiche Art von Molekülen vorhanden ist, welche nur das Atom Chlor sein kann; in den Chloraten, welche andere Reaktionen gemeinsam haben, ist das gemeinsame Molekül nicht mehr Cl, sondern die Gruppe ClO_3 usf.

Ohne sich von diesem Argument überzeugen zu lassen, hielten die Gegner Arrhenius' es für absurd anzunehmen, daß freie Atome von Natrium und Chlor im Wasser existieren könnten. „Man weiß sehr wohl", sagten sie, „daß das Natrium, wenn es mit Wasser in Berührung gebracht wird, dieses sofort unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt. Und hätte man nicht überdies, wenn Chlor und Natrium in der Kochsalzlösung nebeneinander bestünden, einfach wie zwei miteinander gemischte Gase, welche dasselbe Gefäß erfüllen, irgendwelche Möglichkeit, sie voneinander zu trennen, z. B. wenn man über die Salzlösung reines Wasser schichtete, in welches die Bestandteile Na und Cl ohne Zweifel mit verschiedenen Geschwindigkeiten diffundieren würden? Dieser Trennungsversuch mißlingt aber nicht nur beim Kochsalz (hier könnten ja ausnahmsweise beide Bestandteile gleiche Geschwindigkeit besitzen), sondern bei allen Elektrolyten."

Arrhenius wies diese Einwürfe dadurch zurück, daß er sich auf die Tatsache stützte, daß alle sich anomal verhaltenden Lösungen den elektrischen Strom leiten. Diese Leitfähigkeit erklärt sich durch die Annahme, daß die Atome Na und Cl, welche durch Dissoziation aus einem Molekül NaCl entstehen, mit entgegengesetzten Ladungen geladen sind (wie es zwei zuerst in Berührung gewesene Scheiben aus Kupfer und Zink nach ihrer Trennung sind). Oder allgemeiner: jedes Molekül eines Elektrolyten kann von selbst in elektrisch geladene Atome (oder Atomgruppen) dissoziieren, welche man Ionen nennt. Dabei tragen alle Ionen derselben Art, z. B. alle Na-Ionen einer NaCl-Lösung, genau dieselbe Ladung (welche dann notwendig derjenigen gleich, aber entgegengesetzten Sinnes ist, welche ein Cl-Ion trägt, eine Forderung, ohne deren Erfüllung die Kochsalzlösung in ihrer Gesamtheit nicht elektrisch neutral wäre, wie sie es tatsächlich ist). Die N Atome, welche im Neutralzustande

1 Grammatom bilden, bilden im Ionenzustande das, was wir 1 Grammion nennen.

Die positiven Ionen werden, wenn man sie in ein elektrisches Feld bringt (wie es entsteht, wenn man in die Salzlösung eine positive und eine negative Elektrode eintaucht), von der negativen Elektrode oder Kathode angezogen, die negativen wandern gleichermaßen nach der positiven Elektrode oder Anode. Den Durchgang der Elektrizität begleitet also eine Wanderung der Materie in zwei einander entgegengesetzten Richtungen. Bei Berührung mit den Elektroden können die Ionen ihre Ladung verlieren und gleichzeitig andere chemische Eigenschaften annehmen.

Ein Ion, welches sich durch seine Ladung von dem entsprechenden Atom (oder Atomgruppe) unterscheidet, kann demnach nicht dieselben chemischen Eigenschaften wie dieses haben. Eben wegen dieser Ladung sind die Ionen mit entgegengesetzten Vorzeichen nicht durch Diffusion zu trennen. Es ist wohl möglich und geschieht auch im allgemeinen, daß gewisse Ionen, nehmen wir an die positiven, vorauseilen. Sie laden dann die Gegend der Flüssigkeit, wo sie im Überschuß sind, positiv, aber diese Ladung zieht sofort die negativen Ionen heran, wodurch deren Wanderungsgeschwindigkeit erhöht, die der positiven Ionen gleichzeitig vermindert wird. Ein Hund kann beweglicher als ein Mensch sein, aber wenn ihn dieser an der Leine hält, wandert einer nicht schneller wie der andere.

28. Dissoziationsgrad eines Elektrolyten. — Der Grad der Dissoziation eines Elektrolyten in Ionen läßt sich schließlich leicht für jede Temperatur und jede Verdünnung berechnen, wenn man mit Arrhenius annimmt, daß die Ionen den Gesetzen von Raoult wie die neutralen Moleküle folgen. Wenn die Lösung, die 1 Grammolekül des Salzes auf jedes Volumen V enthält, denselben Dampfdruck besitzt, als ob man darin $^5/_3$ Grammolekül Zucker aufgelöst hätte, so enthält sie eben wirklich $^5/_3$ Grammoleküle, und zwar notwendigerweise $1-{}^2/_3$ Grammoleküle des undissoziierten Salzes und $2\times{}^2/_3$ Grammionen positiver und negativer Art zu gleichen Teilen. So findet man den Dissoziationsgrad $^2/_3$ durch Anwendung der Raoultschen Gesetze.

Wir wollen uns andererseits eine zylindrische Säule der Lösung vorstellen, welche einen so großen Durchmesser hat, daß das Volumen jedes Abschnittes von 1 cm Länge 1 Grammolekül des gesamten Salzes (abgesehen von der Dissoziation) enthält. Er erhält in Wirklichkeit $^2/_3$ der Ionen, die er bei vollständiger Dissoziation enthalten würde. Bei derselben elektromotorischen Kraft wird dann die pro Sekunde aufgewendete Elektrizitätsmenge $^2/_3$ derjenigen betragen, welche bei unendlich großer Verdünnung aufgewendet werden würde. Oder kürzer, die Leit-

fähigkeit wird in unserem Zylinder pro Zentimeter seiner Länge nur $^2/_3$ der bei unendlicher Verdünnung erreichten Leitfähigkeit betragen. Das wird auch tatsächlich durch den Versuch bestätigt.

Dasselbe ist bei den verschiedensten Salzen in den verschiedenen Verdünnungen der Fall: der durch Anwendung der Raoultschen Gesetze berechnete Dissoziationsgrad ist dem gleich, welcher sich aus der elektrischen Leitfähigkeit ergibt (Gesetz von Sv. Arrhenius). Diese so bemerkenswerte Übereinstimmung, welche eine tiefgehende Wechselbeziehung zwischen zunächst so verschieden erscheinenden Eigenschaften wie dem Gefrierpunkt und der elektrischen Leitfähigkeit dartut (unter dem Gesichtspunkte, daß man die eine voraussagen kann, wenn man die andere kennt), gibt der Theorie von Arrhenius augenscheinlich einen sehr großen Nachdruck.

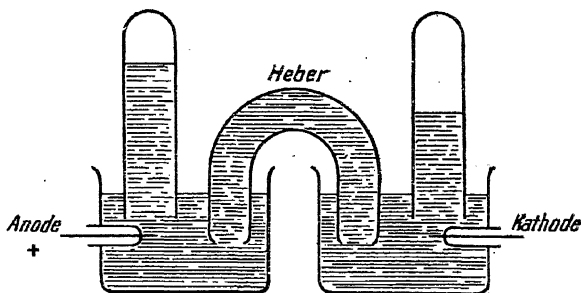
29. Erste Vorstellung von einer elementaren Minimalladung. — Wir haben eben festgestellt, daß alle Ionen Cl der Kochsalzlösung dieselbe Ladung tragen, und wir haben dem Vorhandensein dieser Ladung den Unterschied zwischen den chemischen Eigenschaften der Atome und denen der Ionen zugeschrieben. Wir wollen uns nun an Stelle der Chlornatriumlösung eine solche von Chlorkalium vorstellen. Die chemischen Eigenschaften, die von den Chlorionen herrühren (Niederschlagsbildung durch Silbernitrat usw.), finden wir hier gleichermaßen wieder. Die Chlorionen des Chlorkaliums sind also offenbar identisch mit denen des Chlornatriums, haben also auch dieselbe Ladung. Da die Lösungen elektrisch neutral sind, haben auch die Natrium- und Kaliumionen dieselbe Ladung, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen. Man wird auf diese Weise nach und nach zu der Annahme geführt, daß alle einwertigen Atome und Atomgruppen (Cl, Br, J, ClO_3, NO_3 . . . . ., und Na, K, NH_4 . . . . .) dieselbe elementare elektrische, positive oder negative Ladung tragen, wenn sie in den Ionenzustand übergehen.

Die Ionen Chlor haben auch noch dieselben Eigenschaften und dieselbe Ladung in einer Lösung von Chlorbarium, $BaCl_2$. Aber hier wird ein einziger Ion Ba gleichzeitig mit 2 Ionen Cl gebildet; die Ladung, die ein Ba-Ion trägt, welches aus einem zweiwertigen Atom entsteht, wird demnach denselben Wert mit entgegengesetztem Vorzeichen haben, wie das Doppelte der Ladung des Ions Cl. Ebenso trägt das Ion Cu, welches aus dem Cuprichlorid, $CuCl_2$, entsteht, zwei Elementarladungen; das ist auch der Fall, aber mit dem Vorzeichen des Chlorions, beim Ion SO_4 in den Sulfaten; das dreiwertige Atom des Lanthans besitzt ebenso 3 Elementarladungen, wenn es aus der Verbindung mit 3 Atomen Chlor im Chlorid $LaCl_3$ abdissoziiert usf.

Hieraus geht eine wichtige Beziehung zwischen der Valenz und der Ladung der Ionen hervor; jede in einem Elektrolyten gelöste Valenz entspricht dem Auftreten einer Ladung, welche bei allen Atomen, welche diese Valenz verband, die nämliche ist. Gleichzeitig muß die Ladung eines Ions immer ein genaues Vielfache dieser unveränderlichen Elementarladung, des wahrhaftigen Atomes der Elektrizität sein.

Diese Anschauungen stehen in vollkommenem Einklange mit den Erkenntnissen, welche uns das eingehende Studium der Elektrolyse verschafft hat. Ich glaube um so mehr zu deren Besprechung berechtigt zu sein, als die sonst übliche Darstellung dieser Tatsachen, wie mir scheint, nicht ganz befriedigend ist.

30. Die mit einem Grammion verbundene Ladung. Elektrische Valenz. — Wenn man zwei Elektroden in einen Elektrolyten eintaucht, sieht man sofort in unmittelbarer Umgebung der Elektroden Veränderungen vor sich gehen. Ihre Oberfläche dient dann als Ausgangspunkt für Gasblasen, für feste Teilchen oder für Flüssigkeitsschichten, welche aufsteigen oder untersinken, je nach ihrer Dichte, und welche infolgedessen Stellen des Elektrolyten verunreinigen, die der bloße Durchgang des elektrischen Stromes vielleicht unverändert gelassen hätte.

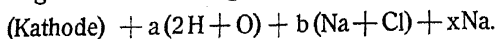
Man kann diese Komplikation vermeiden, wenn man den Weg des Stromes krümmt, z. B. wie die unten schematisch gezeichnete Figur zeigt. Der Elektrolyt wird auf zwei Tröge verteilt, in die je eine Elektrode eintaucht, und welche durch einen Heber miteinander verbunden sind, der mit einer notwendigerweise vom Strom durchflossenen Flüssigkeitssäule gefüllt ist. In diesen können die Substanzen, die von den Elektroden aufsteigen oder herabsinken, nicht eintreten. Man bringt außerdem eine Vorrichtung an, um nichts von diesen Substanzen zu verlieren.

Figur 2.

Nun ist es leicht, sich genau davon zu überzeugen, daß der bloße Durchgang des Stromes den Elektrolyten nicht verändert; es genügt, den

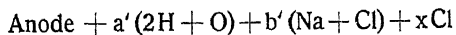
Heber zu entfernen, nachdem eine bestimmte Elektrizitätsmenge Q (welche leicht durch ein Coulometer zu messen ist) durchgegangen ist, und die in ihm enthaltene Flüssigkeit zu analysieren; man wird finden, daß sie mit der ursprünglichen Lösung identisch ist.

Durch die Entfernung des Hebers erhält man gleichzeitig den Rest der an dem Versuche beteiligten Materie in zwei gesonderten Räumen und kann so ihre Veränderungen studieren. Man kann sämtliche Bestandteile (einschließlich der an den Elektroden gebildeten Produkte) durch chemische Analyse in jedem dieser Behälter ermitteln, indem man bestimmt, je wieviel Grammatome jeder Art dieselben enthalten.

Nehmen wir an, daß man eine Kochsalzlösung elektrolysiert hätte. Man findet im Kathodenraume: zuerst die Veränderung der Kathode (wenn man annimmt, daß diese angegriffen worden ist), dann die Veränderung der Konzentration der Kochsalzlösung und endlich einen Überschuß an Natrium, so zwar, daß die Rohzusammensetzung der Stoffe im Kathodenraume durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$(\text{Kathode}) + a(2H + O) + b(Na + Cl) + xNa.$$

Ich betone nochmals, daß es sich hier um eine Bruttoformel handelt, welche unabhängig ist von jeder Hypothese über die im Kathodenraume vorhandenen Verbindungen. Es ist gleichgiltig, daß die 2a Grammatome Wasserstoff zum Teil als gasförmiger Wasserstoff auftreten, zum Teil in dem Wasser- und Natronhydratmolekülen gebunden sind: uns interessiert nur ihre Gesamtzahl.

Gleichzeitig muß notwendig, da keine Materie verloren gegangen ist, die Bruttoformel der Stoffe im Anodenraume

$$\text{Anode} + a'(2H + O) + b'(Na + Cl) + xCl$$

sein, wobei die Zahl x der im Überschusse vorhandenen Grammatome Chlor der Anzahl der im Kathodenraume im Überschusse vorhandenen Grammatome Natrium gleich ist.

Man hat demnach durch den Durchgang der Elektrizitätsmenge Q x Grammoleküle des Kochsalzes in Na und Cl, welche man in den beiden Räumen getrennt wiederfindet, zersetzt.

Auf welche Art man auch die Versuchsbedingungen (Verdünnung, Temperatur, Natur der Elektroden, Stromstärke usw.) variiert, immer zersetzt dieselbe Strommenge die nämliche Anzahl Grammoleküle. Infolgedessen zersetzt man, wenn man die zwei-, drei-, vierfache Elektrizitätsmenge durchschickt, das zwei-, drei-, vierfache des Elektrolyten. Zum Gedächtnis an Faraday, welcher diese genaue Proportionalität zuerst nachgewiesen hat, nennt

man oft die Elektrizitätsmenge F (= 96550 Coulombs), deren Durchgang die Zersetzung von 1 Grammolekül Kochsalz veranlaßt, Faraday.

Während des Stromdurchganges bewegen sich also in der mittleren unveränderten Flüssigkeitssäule Natrium und Chlor notwendigerweise in umgekehrtem Sinne, so daß sich Natrium im Kathodenraume, Chlor im Anodenraume fortschreitend anreichern. Das können wir sehr gut durch die Hypothese verstehen, daß die Ionen Na positiv, die Ionen Cl negativ geladen sind.

Man sieht leicht ein, daß dann die von einem Grammion getragene Ladung genau 1 Faraday beträgt. Nehmen wir an, daß diese Ladung F' sei, welche von F verschieden sein soll. Lassen wir nun durch den Elektrolyten 1 Faraday gehen; wenn dann m Grammatome Natrium (welche m F' positive Faraday mit sich führen) einen durch die Flüssigkeit gedachten Durchschnitt in der Richtung nach der Kathode durchwandert haben, haben notwendigerweise (1 —m) Grammatome Chlor (welche (1 —m) F' negative Faraday tragen) diesen Durchschnitt in entgegengesetzter Richtung durchwandert, so daß auf diese Weise im Kathodenraume ein Überschuß von (m + 1 — m) Grammatome Natrium resultiert. Das Faraday, welches den Elektrolyten passiert hat, ist also gleich (m + 1 — m) F', d. h. der von einem Grammatom Natrium oder Chlor getragenen Ladung F'.

Wenn wir anstatt Chlornatrium Chlorkalium KCl elektrolysieren, so finden wir durch ganz analoge Versuche, daß auch hier 1 Grammolekül durch den Durchgang von 1 Faraday zersetzt wird. Es hat also, wie wir durch rein chemische Überlegungen schon erkannt haben, das Grammion Chlor die nämliche Ladung im Natrium- wie im Kaliumchlorid. Und ebenso überzeugen wir uns davon, daß jedes einwertige Grammion 1 positives oder negatives Faraday trägt. Das ist im besonderen der Fall beim Wasserstoffion H^+, welches für die Säuren, und beim Hydroxylion OH^-, welches für die Basen charakteristisch ist.

Und ebenso erkennen wir, ohne daß es eigentlich nötig wäre, besonders darauf hinzuweisen, daß wir 2 Faraday aufwenden müssen, um 1 Grammolekül Bariumchlorid, $BaCl_2$, zu zersetzen, daß also das Ion Ba^{++} zwei Elementarladungen trägt. Wir erfahren weiter, daß 2 Faraday 1 Grammolekül $CuSO_4$ zersetzen (wobei im Anodenraume ein Überschuß von 1 Grammolekül der Gruppe SO_4 entsteht), so daß SO_4^{--} und Cu^{++} die doppelte Ladung wie Cl^- und Na^+ tragen usf.

Kurz, alle einwertigen Ionen tragen mit dem entsprechenden Vorzeichen dieselbe Elementarladung e, gleich dem Quotient $\frac{F}{N}$ (Faraday dividiert durch die Avogadrosche Zahl) gemäß der Gleichung

$$F = Ne$$

und jedes mehrwertige Ion trägt ein solches ganzes Vielfache dieser Ladung, als es Valenzen besitzt.

Diese Elementarladung, welche unteilbar zu sein scheint, hat den wahren Charakter eines Atoms, worauf zuerst Helmholtz (1880) hingewiesen hat. Das ist das Atom der Elektrizität. Sein absoluter Wert kann sofort berechnet werden, wenn es gelingt, die Zahl N zu bestimmen.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, auf die ungeheure Größe der von den Ionen getragenen Ladungen hinzuweisen. Man wird das durch eine Berechnung nach dem Gesetze von Coulomb verstehen können; denn wenn man 2 Kugeln herstellen könnte, von denen jede 1 Milligrammatom einwertiger Ionen enthält, und sie in eine Entfernung von 1 cm voneinander brächte, würden sie sich mit einer Kraft von hundert Billionen (10^{14}) Tonnen abstoßen oder anziehen (je nach dem Vorzeichen der beiden Arten von Ionen). Das dürfte genügen, um zu erklären, daß es unmöglich ist, wie man von Arrhenius forderte, die Ionen Na^{+} und Cl^{-}, welche in der Kochsalzlösung enthalten sind, voneinander in einigermaßen beträchtlichem Maße, sei es durch freiwillige Diffusion, sei es auf irgendeine andere Art, zu trennen.

Obere Grenze der Molekulargrößen.

31. Teilbarkeit der Materie. — Ich habe bisher die Gründe zusammenzufassen versucht, die für die atomistische Struktur der Materie und der Elektrizität sprechen, und die uns die Verhältnisse der Gewichte der Atome, vorausgesetzt, daß diese existieren, geliefert haben, ehe man eine Ahnung von der absoluten Größe dieser Elementarteilchen hatte.

Ich habe wohl kaum nötig zu sagen, daß sie der direkten Beobachtung entgehen. Soweit man auch bis jetzt die Teilung der Materie getrieben hat, so hat man doch kein Anzeichen gehabt, daß man sich einer Grenze nähere, und daß man eine körnchenartige Struktur bemerken könnte. Es wird nützlich sein, an einigen Beispielen diese außerordentlich große Teilbarkeit zu zeigen.

So stellen die Goldschläger Goldblättchen her, deren Dicke nur den zehntausendten Teil eines Millimeters oder kürzer 0,1 Mikron beträgt. Diese allgemein bekannten Blättchen, welche das Licht mit grüner Farbe durchlassen, erscheinen noch zusammenhängend; wenn man nicht noch weiter geht, so hat dies nicht etwa darin seinen Grund, daß das Gold dann nicht mehr homogen wäre, sondern, daß es immer schwieriger wird, noch dünnere Blättchen herzustellen, ohne sie zu zerreißen. Wenn wirklich Goldatome existieren, so ist demnach ihr Durchmesser sicher viel kleiner als 0,1 Mikron (0,1 μ oder 10^{-5} cm) und ihre

Masse viel kleiner als die Masse Gold, welche einen Würfel von dieser Kantenlänge erfüllt, d. i. als 1 Hunderttausendmilliontel Milligramm (10^{-14} g). Die Masse des Wasserstoffatoms, welche ungefähr, wie wir gesehen haben, den zweihundersten Teil so groß ist, ist demnach so klein, daß sicherlich mehr als 20 Billionen ($2 . 10^{13}$) derselben nötig sind, um 1 Milligramm zu geben, d. h. es ist kleiner als $0{,}5 . 10^{-16}$ g.

Die mikroskopische Untersuchung der verschiedenen Stoffe gestattet noch viel weiter zu gehen, besonders wenn man stark fluoreszierende Substanzen beobachtet. Ich habe mich in der Tat überzeugt, daß eine Lösung von Fluoresceïn von 1 : 1 000 000, welche rechtwinklig zum Mikroskop durch ein sehr flaches und intensives Lichtbündel beleuchtet wird (ultramikroskopische Anordnung), noch in Volumenelementen von der Größenordnung eines Kubikmikrons eine gleichmäßige grüne Fluoreszenz zeigt. Das große Fluoresceïnmolekül, von dem wir (nach den chemischen Eigenschaften und durch Anwendung der Raoultschen Gesetze) wissen, daß es 350 mal so schwer wie das Wasserstoffatom ist, hat also eine Masse, welche viel kleiner als ein Milliontel der Wassermasse ist, die ein Kubikmikron einnimmt. Das beweist aber, daß das Wasserstoffatom bedeutend weniger wiegt als der milliardte Teil eines tausendmilliontel Milligramms. Oder in kürzerer Ausdrucksweise, das Wasserstoffatom hat eine Masse, welche kleiner ist als 10^{-21}. Die Avogadrosche Zahl N ist also größer als 10^{21}; es sind in einem Grammolekül mehr als eine Milliarde Billionen Moleküle enthalten.

Wenn das Wasserstoffatom weniger als 10^{-21} g wiegt, so wiegt das 18 mal so schwere Wassermolekül weniger als $2 . 10^{-20}$ g. Sein Volumen ist also kleiner als $2 . 10^{-20}$ ccm (da 1 ccm Wasser 1 g enthält) und sein Durchmesser ist kleiner als $\sqrt[3]{2 . 10^{-20}}$ cm, d. i. kleiner als der vierhunderttausendte Teil eines Millimeters $\left(\frac{1}{4} \cdot 10^{-6} \text{ cm}\right)$.

32. Dünne Häutchen. — Die Untersuchung „dünner Häutchen" führt uns vielleicht noch weiter. Wenn man eine Seifenblase aufbläst, so bemerkt man oft außer den uns so bekannten leuchtenden Farben kleine runde und schwarze, scharfbegrenzte Flecken, welche man für Löcher halten könnte und deren Erscheinen fast unmittelbar von dem Zerspringen der Blase gefolgt ist. Man bemerkt sie leicht, wenn man sich die Hände wäscht, auf einem Seifenwasserhäutchen, welches in einem aus Daumen und Zeigefinger gebildeten Ring ausgespannt ist. Hält man dieses Häutchen senkrecht, so läuft das Seifenwasser nach und nach nach unten, in demselben Maße wird aber der obere Teil des Häutchens immer dünner, und man kann diese Abnahme des Durchmessers mit Hilfe der Farben-

änderung des Häutchens verfolgen. Wenn seine Farbe über Purpurrot nach Blaßgelb übergeht, sieht man bald die schwarzen Flecken auftreten, welche sich zu einem schwarzen Raum vereinigen, der ein Viertel der ganzen Höhe des Ringes einnehmen kann, ehe das Häutchen zerspringt. Wenn man diesen groben Versuch mit Vorsicht wiederholt, indem man die dünnen Häutchen in einem feinen Rahmen in einem Raume erzeugt, der sie vor Verdunstung schützt, so kann man diese schwarzen Häutchen während mehrerer Tage und Wochen im Gleichgewicht erhalten und sie dann in Muße beobachten.

Zunächst stellt man leicht fest, daß es keine Löcher sind, wenn man wie Newton verfährt, welcher zuerst erkannte, daß diese Flecke, welche nur durch den Kontrast schwarz erscheinen, noch das Licht reflektieren. In deren Innerem erscheinen selbst noch gewöhnlich neue, wohlumgrenzte, noch dunklere Flecken, welche noch schwächer reflektieren.

Man hat nach mehreren Methoden[1]) mit übereinstimmenden Resultaten die Dicke der schwarzen Flecke messen können und hat gefunden, daß die schwärzesten und dünnsten eine Dicke von ungefähr 0,0045 Mikron oder 4,5 Mikromikron (d. i. $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm) haben. Die schwarzen Flecke, die vor diesen erscheinen, haben genau die doppelte Dicke, gewiß eine bemerkenswerte Tatsache.[2])

Die Schichten, die durch Ausbreitung von Öltropfen auf Wasser sich bilden, können, wie Lord Rayleigh gezeigt hat, noch dünner wie die schwarzen Flecke der Seifenblasen werden. Man weiß (oder man kann leicht zeigen), daß kleine Stückchen Kampfer, wenn man sie auf sehr reines Wasser wirft, auf der Oberfläche des Wassers hin- und herschießen (denn die Auflösung des Kampfers ist von einer großen Herabsetzung der Oberflächenspannung begleitet, so daß ein Teilchen in jedem Augenblick nach der Seite hingezogen wird, wo die Auflösung am geringsten ist). Diese Erscheinung tritt nicht mehr ein, wenn die Wasseroberfläche ölig ist (und infolgedessen eine viel kleinere Oberflächenspannung als reines Wasser besitzt). Lord Rayleigh hat das Gewicht des kleinsten Öltropfens bestimmt, welcher, auf die Oberfläche eines großen, mit sehr reinem Wasser gefüllten Gefäßes aufgesetzt, gerade noch genügt, die Bewegungen des

---

[1]) Am einfachsten ist es, ihr Reflexionsvermögen zu messen und daraus ihre Dicke abzuleiten, indem man die klassische Theorie der dünnen Blättchen anwendet (Ann. de Phys. J. Perrin 1918 und Wells 1921).

[2]) Ich habe gezeigt, daß man unter gewissen Vorsichtsmaßregeln nach und nach mehr als hundert solcher scharfbegrenzter Flecken erhalten kann, deren vollkommen gleichmäßige Dicke der des dünnsten schwarzen Fleckes gleich ist (Ann. de Phys. J. Perrin 1918 und Wells 1921).

Kampfers an allen Punkten der Oberfläche zu verhindern. Dieses Gewicht war so gering, daß die Dicke der so auf der Wasseroberfläche ausgebreiteten Ölschicht noch nicht 2 Tausendtel eines Mikrons erreichte.

Devaux hat eine eingehende Untersuchung über diese dünnen Ölschichten angestellt, welche er sehr glücklich mit den schwarzen Flecken der Seifenblasen vergleicht. Wenn man einen Öltropfen auf Wasser aufsetzt, sieht man tatsächlich sich eine irisierende Schicht bilden, welche bald von runden, scharf begrenzten, schwarzen Flecken durchbrochen wird, in denen die flüssige Oberfläche immer noch Öl trägt, da sie die von Lord Rayleigh beschriebenen Eigenschaften besitzt. Aber dieses Öl hat noch nicht das Maximum seiner Ausdehnungsfähigkeit erreicht: als Devaux auf eine große Wasseroberfläche einen Tropfen einer verdünnten Lösung mit bekanntem Gehalt von Öl in Benzol aufsetzte (welches schnell verdunstet), erhielt er einen wohlbegrenzten Ölhauch ohne dickere Stellen, dessen Gegenwart zwar nicht mehr durch Kampfer (welcher wie auf reinem Wasser sich bewegt), aber durch Talkpulver verraten wird. Wird dieses Pulver durch ein Sieb auf reines Wasser verteilt, so kann man es leicht wegblasen, und sammelt sich, wenn man horizontal auf die Oberfläche der Flüssigkeit bläst, am entgegengesetzten Ende des Gefäßes an, wo es eine matte Oberfläche erzeugt. Dagegen wird das Pulver durch die Ränder des genannten Ölhauches festgehalten und markiert dieselben. Man kann auf diese Weise die Oberfläche des Hauches mit einem Fehler von 0,01 $\mu\mu$ messen. Die derselben entsprechende Dicke ist kaum größer als ein Mikromikron (1,10 $\mu\mu$ oder $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ cm).

Es muß hervorgehoben werden, daß bei diesen Messungen vorausgesetzt worden ist, daß die Materie der Schicht eine gleichmäßige Dicke hat, und daß wir nach allem wohl zu der Ansicht kommen können, wenn wir nur die hier angeführten Tatsachen berücksichtigen, daß z. B. diese Schichten eine netzförmige Struktur mit feinen Maschen besitzen, welche mit Spinngeweben vergleichbar sind, die von ferne homogen erscheinen können.

Aber es ist wohl wahrscheinlicher, daß diese dünnen Häutchen keine dickeren Teile enthalten als die mittlere gemessene Dicke beträgt, und daß infolgedessen der größtmögliche Durchmesser der Ölmoleküle von der Größenordnung des Mikromikrons ist. Der Durchmesser der diese bildenden Atome muß also noch um ein Bedeutendes kleiner sein. Die dem Durchmesser entsprechende größtmögliche Masse eines Ölmoleküls (Glycerintrioleat mit der Formel $C_{57}H_{104}O_6$) wird also von der Größenordnung des tausendmillionten Teiles eines Tausendmilliontels eines Milligrammes sein, und die fast ein Tausendtel davon betragende Masse

eines Wasserstoffatomes wird die Größenordnung des billionten Teils eines Billiontel eines Grammes (10^{-24} g) besitzen.

Man kann diese Betrachtung dahin zusammenfassen, daß die Durchmesser der verschiedenen Atome sicher geringer als ein Hunderttausendtel (vielleicht sogar als ein Milliontel) eines Millimeters sind, und daß ihre Masse selbst bei den schwersten Atomen (wie denen des Goldes) sicher geringer als ein Hunderttausendtel (vielleicht sogar ein Hundertmilliontel) eines Billiontel eines Grammes ist.

So klein uns auch diese oberen Grenzen erscheinen, welche zugleich die Grenzen unserer Wahrnehmungsfähigkeit bezeichnen, so können sie doch noch sehr weit oberhalb der wahren Werte liegen. Sicherlich dürfte es schwer sein, wenn man, sich, wie wir es getan haben, alles dessen erinnert, was die Chemie der Molekular- und Atomschreibweise verdankt, noch ernstlich an der Existenz dieser Elemente der Materie zu zweifeln. Aber wir sind bis jetzt noch außerstande zu entscheiden, ob sie sich an der Grenze der direkt wahrnehmbaren Größen bewegen, oder ob sie von einer so unfaßbaren Kleinheit sind, daß man sie als unendlich entfernt von unserer Kenntnis stehend ansehen müßte.

Es ist das ein Problem, welches, sobald es einmal aufgestellt ist, mächtig zur näheren Untersuchung anreizen müßte. Dieselbe brennende und uneigennützige Wißbegierde, welche uns gelehrt hat, die Gestirne zu wägen und ihre Bahnen zu messen, führt uns an das unmeßbar Kleine ebenso wie an das unmeßbar Große heran. Und bereits berechtigen uns schöne Erfolge zu der Hoffnung, daß wir ebenso gut die Atome wie die Gestirne werden kennen lernen.

Kapitel II.

DIE MOLEKULARBEWEGUNG.

Die durch den Vorgang der Auflösung oder der Diffusion eintretenden Ortsveränderungen der Materie haben zu der Annahme geführt, daß die Moleküle eines Gases und einer Flüssigkeit sich in unaufhörlicher Bewegung befinden. Durch die Entwicklung dieser Idee nach den Gesetzen der Mechanik, deren Anwendbarkeit auf die Moleküle man voraussetzte, hat man eine Reihe von sehr wichtigen Sätzen aufstellen können, welche man unter dem Namen der kinetischen Theorie zusammenfaßt. Diese Theorie hat sich bezüglich der Erklärung und Voraussage von Erscheinungen als sehr fruchtbar erwiesen, man hat mit Hilfe derselben bestimmte Aussagen über die absoluten Werte der Molekülgrößen machen können.

Geschwindigkeit der Moleküle.

33. Molekularbewegung im stationären Zustande. — Ebenso wie die Eigenschaften eines Mediums uns unveränderlich erscheinen, müssen wir auch annehmen, daß die Molekurlarbewegung in diesem Medium weder zu- noch abnimmt.

Wir wollen versuchen, diese etwas unbestimmte Annahme zu präzisieren. Zunächst enthalten (wie es ja der Versuch beweist) gleiche Volumina gleiche Massen, d. h. also eine gleiche Anzahl von Molekülen. Genauer: wenn n_0 die Zahl von Molekülen bedeutet, welche sich in einem gewissen Volumen bei einer genau gleichförmigen Verteilung befinden, während die Anzahl derjenigen, welche wirklich in dem betrachteten Augenblicke in diesem Volumen enthalten sind, n ist, so wird die Schwankung $\frac{n-n_0}{n_0}$, welche sich von Augenblick zu Augenblick gemäß den Zufälligkeiten der Bewegung ändert, um so weniger von Einfluß sein, je größer das gewählte Volumen ist. Praktisch wird sie schon bei den kleinsten, der Beobachtung zugänglichen Volumen zu vernachlässigen sein.

In demselben Sinne wird in einem willkürlichen Anteil der Gase oder Flüssigkeiten zwischen der Zahl der Moleküle, welche in einer gewissen Richtung eine gewisse Geschwindigkeit besitzen, und der Zahl

derer, die dieselbe Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung besitzen, praktisch Gleichheit herrschen. Oder allgemeiner, wenn wir uns aufs Geratewohl eine große Zahl von Molekülen in einem gegebenen Augenblicke vorstellen, so wird die Projektion der molekularen Geschwindigkeit auf eine willkürliche Achse (ihre Komponente bezüglich dieser Achse) den mittleren Wert Null haben: keine Richtung wird bevorzugt sein.

Weiter wird ebenso die Summe der Energien der Bewegung oder die totale auf einen gegebenen Teil der Materie bezogene kinetische Energie für jeden der Beobachtung zugänglichen Teil nur unbedeutenden Schwankungen unterworfen sein. Oder allgemeiner, wenn man in einem gegebenen Augenblick zwei Gruppen gleicher (und genügend großer) Zahlen von aufs Geratewohl ausgewählten Molekülen betrachtet, so ist die Summe der kinetischen Energien praktisch bei beiden Gruppen die gleiche. Oder, was dasselbe ist, die molekulare Energie hat einen mittleren, wohldefinierten Wert W, welchen man stets wiederfindet, wenn man das Mittel aus den Energien der aufs Geratewohl in beliebiger, aber großer Zahl in einem willkürlichen Augenblick ausgewählten Moleküle berechnet.

Man wird denselben Wert W finden, wenn man das Mittel aus den Energien nimmt, die ein Molekül in verschiedenen aufs Geratewohl (in großer Zahl) gewählten Augenblicken während eines bedeutenden Zeitabschniltes besitzt[1]).

Diese Bemerkungen gelten für jede Energieart, die man an dem Molekül bestimmen kann. Sie lassen sich speziell auf die kinetische Energie der Translationsbewegung $1/2$ m V^2 anwenden, wo m die Masse und V die Geschwindigkeit des Schwerpunktes des Moleküls bedeutet. Da die Masse unveränderlich ist und es einen bestimmten mittleren Wert W für diese Energie der Translationsbewegung gibt, so wird auch ein bestimmter mittlerer Wert U^2 für das Quadrat der molekularen Geschwindigkeit existieren.

Ähnliche Bemerkungen lassen sich auf jede definierbare Eigenschaft der Gas- und Flüssigkeitsmoleküle anwenden. Es läßt sich z. B. ein bestimmter Wert G für die mittlere molekulare Geschwindigkeit ermitteln.

[1]) Tatsächlich ist dieses Mittel W′ dasselbe für irgend zwei Moleküle (welche bezüglich ihres Energieinhalts sich nicht unterscheiden dürfen); ist dann p eine sehr große Zahl von Molekülen, welche zu gleicher Zeit in q aufeinanderfolgenden Augenblicken (q sehr groß) registriert wurden, so kann man die Summe der so aufgezeichneten Energien gleichermaßen $q \times p$ W oder $p \times q$ W′ schreiben, wodurch die Gleichheit von W und W′ bewiesen ist.

Dieser Wert ist aber nicht gleich U. Man versteht das leicht, wenn man sich daran erinnert, daß das Mittel $\frac{a+b}{2}$ von zwei verschiedenen Zahlen a und b immer kleiner ist als die Quadratwurzel aus dem Mittel $\frac{a^2+b^2}{2}$ der Quadrate dieser Zahlen. Man nennt U bisweilen die mittlere quadratische Geschwindigkeit.

Maxwell hat zuerst darauf hingewiesen, daß, wenn das mittlere Quadrat U^2 bekannt ist, daraus die mittlere Geschwindigkeit G folgt, ebenso wie das Wahrscheinlichkeitsgesetz den Anteil der Moleküle bestimmt, welche in jedem Augenblick eine gewisse Geschwindigkeit haben.

Er hat diese Resultate, welche so äußerst wichtig für die Kenntnis des stationären Zustandes der Molekularbewegung sind, unter der Voraussetzung gewonnen, daß der Anteil der Moleküle, welche in einer gegebenen Richtung eine gewisse Geschwindigkeitskomponente haben, derselbe ist sowohl bezüglich der Gesamtheit der Moleküle als auch bezüglich der Gruppe derjenigen Moleküle, von denen man schon weiß, daß sie alle in einer Richtung senkrecht zur ersten eine gewisse andere Geschwindigkeitskomponente haben. (Oder kürzer, wenn wir uns zwei rechtwinklig zueinander stehende Mauern vorstellen, und wenn man uns sagt, daß ein Molekül in diesem Augenblick eine Geschwindigkeit von 100 m pro Sekunde gegen die erste dieser Mauern besitzt, so macht man uns damit nach Maxwell keine Angabe über den wahrscheinlichen Wert der Geschwindigkeit gegen die zweite Mauer). Diese Hypothese über die Verteilung der Geschwindigkeiten, welche zwar wahrscheinlich, aber noch nicht vollkommen sicher ist, wird sich durch ihre Folgerungen rechtfertigen.

Eine Rechnung, für welche keine weitere Hypothese nötig ist, deren Einzelheiten wir ohne Schaden für die Verständlichkeit der Erscheinungen übergehen können, erlaubt dann die Geschwindigkeitsverteilung vollkommen zu bestimmen. Sie ist die gleiche für jedes Medium, für welche das mittlere Quadrat der Molekulargeschwindigkeit den gleichen Wert U^2 hat. Im besonderen ist man imstande, die mittlere Geschwingkeit G zu berechnen, welche wenig kleiner als U und genau gleich $\frac{12}{13}$ U ist[1]).

[1]) Genau ergibt sich, daß für $\mathfrak{N}$ Moleküle die Zahl dn derjenigen, welche gemäß der x-Achse eine Komponente zwischen x und x + dx besitzen, durch die Gleichung gegeben ist:

$$dn = \mathfrak{N} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{1}{U} \cdot e^{-\frac{3}{2}\frac{x^2}{U^2}} \, dx$$

Andererseits erhält man genau: $G = U \sqrt{\frac{8}{3\pi}}$

34. Berechnung der molekularen Geschwindigkeiten. Wenn das Medium gasförmig ist, ergibt eine einfache Theorie mit großer Wahrscheinlichkeit den Wert dieses mittleren Quadrates U^2 der molekularen Geschwindigkeit, deren Kenntnis die der mittleren Geschwindigkeit und der Geschwindigkeitsverteilung zur Folge hat.

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß der von einem Gase ausgeübte Druck sich durch die unaufhörlichen Stöße der Moleküle gegen die Gefäßwände erklären läßt. Zur Präzisierung dieser Idee nehmen wir an, daß die Moleküle vollkommen elastisch sind. Um ihre Geschwindigkeiten kennen zu lernen, ist nichts weiter nötig, als den konstanten Druck zu berechnen, welchen jede Oberflächeneinheit einer starren Wand erfahren würde, die von einem regelmäßigen Hagel von Geschossen mit gleichen und einander parallelen Geschwindigkeiten getroffen wird, ohne daß diese beim Rückprall von dieser Wand an Energie verlieren oder gewinnen. Das ist ein Problem der Mechanik, bei dem keine physikalische Schwierigkeit zu überwinden ist; ich übergehe indessen die (übrigens einfache) Rechnung und gebe nur ihr Ergebnis: *der Druck ist gleich dem doppelten* Produkt aus der zur Wand senkrechten Geschwindigkeitskomponente (welche beim Stoß ihr Vorzeichen ändert) und der Gesamtmasse der Geschosse, die in der Zeiteinheit die Oberflächeneinheit treffen.

Im stationären Zustande kann die Gesamtheit der in der Nähe einer Wand befindlichen Moleküle als eine sehr große Zahl derartiger ganz verschieden orientierter Geschosse angesehen werden, welche einander dann nicht beeinflussen, wenn die Moleküle nur wenig Platz in dem Raume einnehmen, den sie durcheilen (das trifft für den gasförmigen Zustand zu). Sei x die zur Wand senkrechte Geschwindigkeit eines dieser Geschosse und q die Zahl derselben in 1 ccm, so treffen in der Sekunde qx Geschosse mit der Gesamtmasse qxm auf 1 qcm der Wand auf, und diese erfährt dadurch einen Teildruck $2qmx^2$. Die Summe der Drucke, die sie durch den ganzen Geschoßhagel erfährt, ist dann $2\frac{n}{2}mX^2$, wenn X^2 das mittlere Quadrat der Geschwindigkeitskomponenten x und n die Gesamtzahl der im ccm enthaltenen Moleküle bedeutet (deren Hälfte nur sich gegen die Wand bewegt). Da nun weiter die Masse nm, die in der Volumeneinheit enthalten ist, die (absolute) Dichte d des Gases ist, so sehen wir, daß der Druck p gleich ist dem Produkt X^2d, der Dichte mal dem mittleren Quadrate der einer beliebigen Richtung parallelen Geschwindigkeit. Beiläufig findet man gleichzeitig, daß die Gasmasse, welche in der Sekunde auf 1 qcm der Wand drückt, gleich $X'd$ ist, wenn man mit X' den mittleren Wert derjenigen Komponenten x bezeichnet, die auf die Wand zu gerichtet sind; da aber X' (welches doppelt oder

dreimal so groß wird, wenn man alle Geschwindigkeiten verdoppelt oder verdreifacht) der mittleren Geschwindigkeit G proportional ist, so ist diese Masse proportional Gd (dieses Resultat werden wir bald weiter verwerten).

Das Quadrat einer Geschwindigkeit, d. h. das Quadrat der Diagonale eines aus 3 rechtwinkligen Komponenten konstruierten Parallelepipeds, ist gleich der Summe der Quadrate dieser 3 Komponenten. Daraus folgt, daß das mittlere Quadrat U^2 gleich ist $3X^2$ (denn die drei rechtwinkligen Projektionen haben aus Symmetriegründen die gleichen mittleren Quadrate). Der Druck p, welcher gleich X^2d ist, ist also ebenso gleich $\frac{1}{3}U^2d$ oder gleich $\frac{1}{3}\frac{M}{v}U^2$, wenn man mit M die Masse des Gases bezeichnet, welche das Volumen v einnimmt.

Wir haben also hiermit die Gleichung abgeleitet:

$$3\,pv = MU^2$$

die man auch schreiben kann:

$$\frac{3}{2}pv = \frac{MU^2}{2}$$

Oder in Worten:

Für jede Gasmasse ist das Produkt aus Volumen und Druck gleich $^2/_3$ der in dieser Masse enthaltenen molekularen Energie der Translationsbewegung.

Wir wissen andererseits (*Mariottesches* Gesetz), daß dieses Produkt pv bei konstanter Temperatur unveränderlich ist. Die molekulare kinetische Energie ist demnach bei konstanter Temperatur unabhängig von der Verdünnung des Gases.

Jetzt ist es sehr leicht, diese Energie sowie gleichzeitig die molekularen Geschwindigkeiten für jedes Gas bei jeder Temperatur zu berechnen. Die Masse M kann gleich der des Grammoleküls angenommen werden. Da die verschiedenen Grammoleküle bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dasselbe Volumen einnehmen (18), was dem überall gleichen Werte des Produktes pv entspricht, so sehen wir, daß im Gaszustande: *die Summe der Energien der Translationsbewegung der Moleküle, die in einem Grammoleküle enthalten sind, bei gleicher Temperatur für alle Gase gleich ist.*

Bei der Temperatur des schmelzenden Eises beträgt die Gesamtenergie 34 Milliarden Erg[1]). Oder die Arbeit, die erforderlich ist, bei

---

[1]) Denn jedes Grammolekül nimmt unter diesen Bedingungen einen Raum von 22400 ccm ein, wenn der Druck dem einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe entspricht. Das ergibt aber in cm . g . sek. = Einheiten ausgedrückt für das Produkt $\frac{3}{2}pv$ den Wert $34 \cdot 10^9$.

dieser Temperatur die Moleküle, welche in 32 g Sauerstoff oder 2 g Wasserstoff enthalten sind, in ihrer Bewegung zu hindern, beträgt 350 Meterkilogramm. Man sieht, welchen Energievorrat die Molekularbewegungen darstellen.

Wenn man die Energie $\frac{MU^2}{2}$ einer bekannten Masse M kennt, dann hat man auch gleichzeitig den Wert U und infolgedessen die mittlere Geschwindigkeit G. Bei der Temperatur des schmelzenden Eises ist die kinetische Energie für den Sauerstoff ($M = 32$) dieselbe, als wenn die Bewegung sämtlicher Moleküle aufgehoben wäre, die in Betracht gezogene Masse aber selbst eine Geschwindigkeit U von 460 m in der Sekunde besäße. Die mittlere Geschwindigkeit G ist ein wenig kleiner, 425 m pro Sekunde. Das ist nicht weniger als die Geschwindigkeit einer Gewehrkugel. Im Wasserstoff ($M = 2$) vergrößert sich die mittlere Geschwindigkeit bis auf 1700 m; im Quecksilber ($M = 200$) sinkt sie bis auf 170 m herab.

35. Absolute Temperatur (proportional der molekularen Energie). — Das Produkt pv (Druck×Volumen), welches für eine gegebene Gasmasse bei konstanter Temperatur konstant ist (Mariotte), ändert sich in gleicher Weise für alle Gase, wenn die Temperatur steigt (Gay—Lussac). Oder genauer: es wächst um $\frac{100}{273}$ seines Wertes, wenn man von der Temperatur des schmelzenden Eises zu der des siedenden Wassers übergeht. Man weiß, daß man hierdurch in den Stand gesetzt ist (mit Hilfe des Gasthermometers) als einen Temperaturgrad jede Temperatursteigerung zu definieren, welche in einer beliebigen Gasmasse das Produkt pv (oder einfach den Druck, wenn man bei konstantem Volumen arbeitet) um $\frac{1}{273}$ desjenigen Wertes erhöht, den das Produkt bei der Temperatur des schmelzenden Eises besaß (so daß zwischen der Temperatur des schmelzenden Eises und der des siedenden Wassers 100 solcher Grade enthalten sind).

Wir haben gesehen, daß die molekulare Energie dem Produkt pv proportional ist. Man hat also schon lange, ohne es zu wissen, bei der Festlegung gleicher Intervalle der Temperaturskala auch gleiche Erhöhungen der molekularen Energie verzeichnet, da die Erhöhung dieser Energie für jeden Temperaturgrad $\frac{1}{273}$ der molekularen Energie bei der Temperatur des schmelzenden Eises beträgt. Wie wir es schon vorausgesagt haben (4), sind Wärme und Molekularbewegung, unter verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet, in letzter Instanz dieselben realen Begriffe.

Da die Energie der Bewegung nicht negativ werden kann, so liegt der absolute Nullpunkt der Temperatur, welcher der Unbeweglichkeit

der Moleküle entspricht, 273 Grad unterhalb der Temperatur des schmelzenden Eises. Die absolute Temperatur ist proportional der molekularen Energie und wird von diesem Nullpunkt an gerechnet: z. B. ist die absolute Temperatur des siedenden Wassers 373^0.

Man sieht, daß bei jeder Gasmasse das Produkt p . v proportional der absoluten Temperatur T ist; das ergibt die Gleichung der idealen Gase:

$$p v = r T.$$

Nehmen wir an, daß unabhängig von der Natur des Gases R der spezielle Wert[1]) ist, den r annimmt, wenn die gewählte Gasmasse ein Grammolekül beträgt, so kann man die vorige Gleichung, wenn die betrachtete Gasmasse n Grammoleküle enthält, schreiben:

$$p v = n R T.$$

Da endlich die molekulare kinetische Energie, wie wir gesehen haben, gleich $\frac{3}{2}$ pv ist, so kann man für ein Grammolekül M schreiben:

$$\frac{M U^2}{2} = \frac{3}{2} R T.$$

36. Rechtfertigung der Avogadroschen Hypothese. — Wir sahen, daß jedes beliebige Grammolekül im Gaszustande bei derselben Temperatur dieselbe Quantität molekularer Energie der Translationsbewegung enthält (nämlich $\frac{3}{2}$ RT). Nun enthält aber jedes nach der Hypothese von Avogadro dieselbe Zahl N von Molekülen. Bei gleicher Temperatur haben also die Moleküle der verschiedenen Gase demnach dieselbe mittlere Energie w der Translationsbewegung ($= \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$). Das Molekül des Wasserstoffes wiegt den 16. Teil des Sauerstoffmoleküls, aber es bewegt sich im Mittel 4 mal so schnell.

In einer Gasmischung behält jedes beliebige Molekül diese mittlere Energie bei. Wir wissen tatsächlich (Gesetz der Gasmischung), daß jede einzelne in einer Gasmischung enthaltene Gasmasse auf die Gefäßwände denselben Druck ausübt, als wenn sie allein in dem Gefäße enthalten wäre. Nach der Berechnung, welche den Partialdruck eines jeden Gases gibt (die wir genau so durchführen können, als wenn das Gas allein vorhanden wäre), müssen sicher die molekularen Energien dieselben vor und nach der Mischung sein. Welches auch die Natur der Bestandteile der Gasmischung sei, zwei willkürlich herausgegriffene Moleküle besitzen dieselbe mittlere Energie.

[1]) Aus der Tatsache, daß 1 Grammolekül 22400 ccm unter dem Druck einer Atmosphäre bei der Temperatur des schmelzenden Eises ($T = 273^0$) einnimmt, folgt, daß R gleich ist $83{,}2 \cdot 10^6$ (cm . g . sek.-Einheiten).

Diese gleichmäßige Verteilung der Energie über die verschiedenen Moleküle einer Gasmasse, welche sich hier als Folgerung der Avogadroschen Hypothese ergibt, folgt auch, ohne daß man auf die Hypothese Bezug zu nehmen braucht, aus der Annahme, die wir früher schon gemacht haben, daß die Moleküle vollkommen elastisch sind.

Diese Ableitung ist von L. Boltzmann[1]) gegeben worden. Er stellt sich eine aus zwei Arten von Molekülen mit den Massen m und m' gebildete Gasmischung vor. Die Gesetze der Mechanik erlauben, wenn man sich die Geschwindigkeiten (also auch die Energien) der zwei Moleküle m und m' vor dem Zusammenstoß und die Richtung der Verbindungslinie der Zentren während des Zusammenstoßes als gegeben denkt, die Geschwindigkeiten nach dem Zusammenstoße zu berechnen. Andererseits befindet sich das Gas im stationären Zustande; der Effekt, der hinsichtlich der Änderung der Geschwindigkeitsverteilung durch die Stöße der einen Art hervorgebracht wird, muß in jedem Augenblicke kompensiert werden durch die Stöße von Molekülen „entgegengesetzter Art“ (bei denen der Weg der Moleküle, die sich stoßen, genau derselbe, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen behaftet ist). Boltzmann gelang es dann ohne Hinzunahme einer anderen Hypothese zu zeigen, daß diese dauernde Kompensation die Gleichheit der mittleren Energien der Moleküle m und m' einschließt. Endlich fordert dann das Gesetz der Gasmischungen, daß diese mittleren Energien auch dieselben für die getrennten Gase sind (wie oben).

Nachdem wir andererseits gezeigt haben, daß die gesamte molekulare Energie für die Massen verschiedener Gase, welche dasselbe Volumen unter denselben Temperatur- und Druckbedingungen einnehmen, dieselbe ist, so müssen diese Massen die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten: das ist aber die Avogadrosche Hypothese. Sie war früher (13) zunächst etwas willkürlich eingeführt worden, hat aber nun, nachdem sie sich schon durch ihre Folgerungen als berechtigt erwiesen hatte, in der Theorie von Boltzmann eine logische Grundlage gefunden.

37. Ausströmung aus kleinen Öffnungen. — Die Werte, die wir eben für die molekularen Geschwindigkeiten gegeben haben, lassen sich bis jetzt noch nicht direkt messen. Aber diese Werte, welche von dem Drucke der Gase Rechenschaft geben, geben gleichermaßen von zwei ganz verschiedenen Erscheinungen Rechenschaft, und das ermöglicht eine wertvolle Prüfung der Theorie.

---

[1]) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, I. u. II. (Leipzig 1910-1912).

Die eine dieser Erscheinungen ist die Effusion, d. h. der allmähliche Durchtritt eines Gases durch eine sehr kleine Öffnung, die sich in der sehr dünnen Wand des Gefäßes, welches das Gas enthält, befindet. Um zu verstehen, wie dieser Durchtritt erfolgt, müssen wir uns daran erinnern, daß die Gasmasse, welche in der Sekunde auf ein gegebenes Oberflächenelement der Wand auftrifft, proportional ist dem Produkt aus der mittleren molekularen Geschwindigkeit G und der Dichte d des Gases. Nehmen wir nun an, daß plötzlich dieses Wandelement entfernt würde, so müßten die Moleküle, die auf dasselbe aufzutreffen im Begriff sind, durch die Öffnung verschwinden. Der anfängliche Verlust ist dann offenbar proportional dem Produkte G d; dieser bleibt übrigens konstant, wenn die Öffnung klein genug ist, daß keine merkbare Störung der Molekularbewegung eintreten kann.

Ist die ausgeströmte Gasmasse G d proportional, so ist das Volumen dieser Masse, bezogen auf den Druck, der im Gefäß herrscht, proportional der molekularen Geschwindigkeit G, oder proportional der mittleren quadratischen Geschwindigkeit U $\left(= \frac{13}{12}\,G\right)$.

Da endlich bei konstanter Temperatur das Produkt $M U^2$ nicht von der Natur des Gases abhängt, so sehen wir, daß

die in derselben Zeit ausströmenden Gasvolumina umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten der Gase sein müssen.

Dieses Gesetz ist für verschiedene, leicht rein zu gewinnende Gase genau bestätigt worden[1]. Wasserstoff z. B. strömt 4 mal so schnell aus als Sauerstoff.

38. Breite der Spektrallinien. — Die Effusion hat uns eine Kontrolle über die Verhältnisse der molekularen Geschwindigkeiten der verschiedenen Gase ermöglicht, sie läßt aber die absoluten Werte dieser Geschwindigkeiten unbestimmt. Wie wir erwähnt haben, müssen diese mehrere Hundert Meter pro Sekunde betragen.

Nun hat man erst kürzlich eine Erscheinung gefunden, die zwar nicht sichtbar in Beziehung zu dem Druck, den die Gase ausüben, steht, die aber gleichermaßen wie dieser die Geschwindigkeiten der Moleküle

[1] Ist dieses Gesetz einmal bestätigt, so kann es dazu dienen, unbekannte Molekulargewichte zu bestimmen: Füllt man ein Gefäß unter denselben Bedingungen einmal mit Radiumemanation, ein anderes Mal mit Sauerstoff, so erfordert es im ersten Falle die 2,65-fache Zeit, um den Gasgehalt des Gefäßes in demselben Verhältnisse durch Ausströmung zu vermindern, als im zweiten Falle. Hiernach erhält man das Molekulargewicht der Emanation, wenn man das des Sauerstoffes, also 32, mit $2{,}65^2$ oder ungefähr 7 multipliziert.

Rotation und Vibration der Moleküle.

39. Spezifische Wärme der Gase. — Wir haben bisher unsere Aufmerksamkeit nur auf die Translationsbewegung der Moleküle gerichtet. Aber wahrscheinlich drehen sich auch die Moleküle gleichzeitig, während sie ihren Ort verändern; auch noch andere, kompliziertere Bewegungen können sie ausführen, wenn sie nicht starr sind.

Wenn die Temperatur steigt, kann die durch Erhitzung eines Grammoleküls aufgenommene Energie nur größer als der Zuwachs der molekularen Energie der Translationsbewegung sein, von dem wir wissen, daß er gleich $\frac{3}{2}$ RT ist. Für jede Erhöhung um 1 Grad muß bei konstantem Volumen (so zwar, daß die gesamte Energie dem Gase durch die Erhitzung und nicht durch die Arbeit der Kompression mitgeteilt wird) die durch ein Grammolekül des Gases absorbierte Wärmemenge (molekulare, spezifische Wärme bei konstantem Volumen) größer oder gleich $\frac{3}{2}$ R Energieeinheiten in cm . g . sek. (Erg) sein, das sind 2,98 Kalorien[1]) oder rund 3 Kalorien.

Das ist aber eine bedeutungsvolle Einschränkung. Es würde zur Umstoßung der kinetischen Theorie genügen, wenn ein einziger Fall einwandfrei erwiesen wäre, bei dem die Wärmemenge, welche 3 g Wasser bei ihrer Abkühlung um 1^0 abgeben, die Temperatur von 1 Grammmolekül eines gasförmigen Stoffes um mehr als 1 Grad (bei konstantem Volumen) erhöhen würde. Aber ein solcher Fall ist niemals beobachtet worden.

40. Einatomige Gase. — Man muß sich nun fragen, ob die Molekularwärme bei konstantem Volumen (die wir c nennen wollen) bis auf die untere Grenze von 3 Kalorien herabgehen kann. In diesem Falle dürfte nicht nur die innere Energie des Moleküls sich nicht ändern, wenn die Temperatur steigt, sondern es müßte auch die Energie der Rotation konstant Null bleiben, und folglich müßten auch zwei Moleküle, die aneinanderprallen, sich wie zwei vollkommen glatte Kugeln verhalten, die im Augenblick des Stoßes nicht aneinander haften.

Wenn überhaupt die Möglichkeit vorhanden ist, daß gewisse Moleküle diese Eigenschaft besitzen, so scheint dies am ehesten der Fall zu sein bei Molekülen, die aus einem einzigen Atom bestehen. Das trifft zu für den Quecksilberdampf, bei dem die Bestimmung von c besonders interessant wäre. Der Versuch, der zu diesem Zwecke von Kundt und Warburg ausgeführt worden ist, hat genau den Wert 3 ergeben. (Dasselbe Resultat ist auch für den einatomigen Zinkdampf wiedergefunden worden.)

[1]) Denn $\frac{3}{2}$ R Erg sind $12,5 . 10^7$ Erg, oder (da 1 cal $= 4,18 . 10^7$ Erg) 2,98 cal.

Andererseits haben Rayleigh und Ramsay in der Atmosphäre einfache gasförmige und chemisch inaktive Stoffe (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon) entdeckt, durch deren Reaktionsunfähigkeit sie den Chemikern entgangen waren. Diese Stoffe, welche man mit keinem anderen Stoffe hat vereinigen können, bestehen wahrscheinlich aus Atomen mit der Valenz Null, welche sich ebensowenig miteinander wie mit anderen Atomen vereinigen können: die Moleküle dieser Gase sind also wahrscheinlich einatomig. Und tatsächlich ist bei allen diesen Gasen die spezifische Wärme c genau gleich 3 bei jeder Temperatur (die Versuche wurden beim Argon bis 2500^0 ausgedehnt).

Kurz, wenn die Moleküle einatomig sind, so setzen sie sich auch dann nicht gegenseitig in Drehung, wenn sie mit Geschwindigkeiten aufeinanderstoßen, die beiläufig von der Größenordnung 1 km pro Sekunde sind. In dieser Hinsicht verhalten sich die Atome wie vollkommen starre und glatte Kugeln (Boltzmann). Aber das ist nur eine der möglichen Vorstellungen, und alles, was die Abwesenheit einer Rotation fordert, ist das, daß zwei Atome, die einander sich nähern, sich gemäß einer zentralen Kraft gegenseitig abstoßen, d. h. einer Kraft, die gegen den Schwerpunkt eines jeden Atoms gerichtet ist, die also das Atom nicht in Drehung versetzen kann. Ebenso wie (mit dem Unterschiede, daß es sich hier um eine Anziehungskraft handelt) ein Komet, welcher in der Nähe der Sonne stark von seiner Bahn abgelenkt wird, die letztere nicht in Rotation versetzt.

Mit anderen Worten: in dem Augenblicke, in dem zwei gegeneinander geschleuderte Atome die durch den Anprall bedingte, plötzliche Geschwindigkeitsänderung erfahren, wirken diese beiden Atome aufeinander wie zwei einander abstoßende, punktförmige Zentren von Dimensionen, die im Verhältnisse zu ihrer Entfernung unendlich klein sind.

Tatsächlich werden wir später zu der Vorstellung gelangen (94), daß die Materie eines Atoms in einer Kugel von außerordentlich kleinem Durchmesser eingeschlossen ist, welche mit äußerster Heftigkeit jedes Atom zurückstößt, das sich ihr bis auf eine gewisse Entfernung nähert, derart, daß die kleinste Entfernung der Mittelpunkte beider Atome, welche mit einer Geschwindigkeit von der Größenordnung eines Kilometers pro Sekunde aufeinander zueilen, bedeutend größer als der wirkliche Durchmesser dieser Atome bleibt. Man kann das vielleicht zweckmäßig damit vergleichen, daß die Reichweite der Geschütze eines Schiffes ganz enorm dessen Umfang übersteigt. Diese Minimalentfernung ist der Radius einer schützenden Sphäre, die das Atom konzentrisch umgibt und sehr viel umfangreicher wie dieses ist. Wir werden sehen, daß eine ganz neue

Erscheinung auftritt, wenn es gelingt, die Geschwindigkeit, die dem Stoß vorausgeht, so bedeutend zu vergrößern, daß die Atome die Schutzsphäre, anstatt von ihr zurückzuprallen, durchbrechen (113).

41. Eine große Schwierigkeit. — Selbst wenn die Materie eines Atomes in einer Kugel vereinigt ist, die im Verhältnis zu dem Abstand, in dem sich der Stoß vollzieht, sehr klein ist, so erscheint doch immer noch die Annahme unmöglich, daß die Symmetrie eine derartige sein und bleiben könne, daß im Augenblicke des Stoßes die Kräfte genau zentral gerichtet sind. Man darf sich in diesem Falle nicht, wie man nach einer oberflächlichen Prüfung glauben könnte, mit einer sehr großen Annäherung begnügen, und man hat hier eine sehr interessante Unregelmäßigkeit vor sich. Wenn auch die Atome noch so wenig von der geforderten Symmetrie abweichen, so werden sie doch schließlich eine Energie der Rotationsbewegung erhalten, die der der Translation gleich ist. Und man wird in der Tat einsehen, daß, wenn es schwieriger ist, sie durch den Stoß in Rotation zu versetzen, es ebenso auch schwieriger ist, die schon erworbene Rotationsbewegung durch einen Stoß zu ändern, so daß einzig und allein die Zeit bis zur Erreichung des statistischen Gleichgewichtes zwischen den beiden Energien sich ändern wird, und nicht ihr Verhältnis, wenn sich einmal dieses Gleichgewicht eingestellt hat. Boltzmann, der sich auf diese Überlegung stützte, hat sich schließlich die Frage vorgelegt, ob diese Zeit nicht groß sein könnte im Vergleich mit der, die unsere Messungen bedürfen.

Aber das ist unzulässig; denn diese Messungen, mögen sie nun von sehr kurzer Dauer (von der einer Explosion) oder längerer sein, geben stets dieselben Werte für die spezifische Wärme, beispielsweise des Argons. Hier besteht also eine fundamentale Schwierigkeit. Wir werden sie beheben können, aber nur unter Zuhilfenahme der Vorstellung von einer neuen und sehr eigenartigen Eigenschaft der Materie.

42. Energie der Drehbewegung mehratomiger Moleküle. — Es liegt nunmehr nahe, daß wir uns die Frage vorlegen, wie groß die spezifische Wärme c wird, wenn die Moleküle durch ihren Zusammenstoß einander eine Drehbewegung erteilen.

Boltzmann hat auf diese Frage eine Antwort gegeben ohne Zuhilfenahme neuer Hypothesen und durch Verallgemeinerung des Verfahrens der statistischen Berechnung, durch welches er zur Gleichheit der mittleren Energien der Translationsbewegung der Moleküle gelangt war. Er konnte auf diese Weise unter Annahme der Fortdauer der Bewegung das Verhältnis der mittleren Energien der Translations- und der Rotations-

bewegung berechnen, wenn dieses Molekül sich ähnlich wie ein fester Körper verhält.[1])

Im allgemeinen Falle, wenn der feste Körper keine Drehungsachse besitzt, ergibt sich das sehr einfache Resultat, daß die beiden Energiearten einander gleich sind. Die Vergrößerung der Rotationsenergie verbraucht für jeden Grad ebenso 3 Kalorien, wie die Vergrößerung der Translationsenergie, das macht also 6 Kalorien im ganzen (oder genauer 5,96) für die Molekularwärme c.[2])

Aber wenn das Molekül ähnlich einer Hantel nur aus 2 Atomen gebildet wird, von denen jedes für sich einer vollkommen glatten Kugel (oder besser, wie wir eben gesehen haben, Zentrum von Rückstoßkräften) vergleichbar ist, so kann kein Stoß, der in Richtung der Verbindungslinie der Zentren dieser Kugeln erfolgt, ihnen eine Drehung um die Drehungsachse erteilen. Die statistische Berechnung Boltzmanns zeigt, daß dann die mittlere Energie der Drehung des Moleküls nur $^2/_3$ der mittleren Energie der Translationsbewegung sein darf. Die Rotationsenergie wird also 2 Kalorien pro Grad absorbieren, während die Translationsenergie 3 Kalorien absorbiert, das macht aber im ganzen 5 (oder genauer 4,97) für die Wärme c.

Wenn endlich das Molekül nicht fest ist, so wird jede Gestaltsänderung oder jede innere Vibration, die durch die Stöße hervorgerufen wird, außerdem Energie absorbieren und die spezifische Wärme wird größer sein als 5 Kalorien, wenn das Molekül zweiatomig, oder als 6 Kalorien, wenn es mehratomig ist.

Die experimentellen Ergebnisse stehen in ihrer Gesamtheit mit diesen theoretischen Überlegungen im Einklange.

Zunächst wurde die spezifische Wärme c für eine große Zahl zweiatomiger Gase, wie es die Theorie für Moleküle voraussieht, die mit

[1]) Man erinnere sich daran, daß die Sterochemie (24) wenigstens eine annähernde Festigkeit der Moleküle annimmt.

[2]) Oder mit anderen Ausdrücken (wie man sie häufig anwendet): Der Zustand eines Moleküls ist in energetischer Hinsicht bestimmt durch 3 Komponenten, entsprechend 3 bestimmten Achsen der Translationsgeschwindigkeit und durch 3 Komponenten der Rotationsgeschwindigkeit. Diese 6 Komponenten, welche unabhängig voneinander gewählt werden können, repräsentieren 6 Freiheitsgrade. Für jede Temperaturerhöhung um einen Grad pro Grammolekül absorbiert die Energie entsprechend jeder Komponente je 1 Kalorie: es erfolgt eine gleichmäßige Verteilung der Energie unter die Freiheitsgrade. (Für ein zweiatomiges, starres, glattes und in Drehung befindliches Molekül sind nur 2 Drehungskomponenten unabhängig, und die Zahl der Freiheitsgrade vermindert sich auf 5.)

glatten und starren Hanteln vergleichbar sind, genau gleich 5 Kalorien gefunden. Das ist der Fall (die Messungen wurden in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur ausgeführt) beim Sauerstoff O_2, Stickstoff N_2, Wasserstoff H_2, Chlorwasserstoff HCl, Kohlenoxyd CO, Stickstoffoxyd NO usw.

Bei anderen zweiatomigen Gasen (Jod J_2, Brom Br_2, Chlor Cl_2, Chlorjod JCl) beträgt die Wärme c 6—6,5 Kalorien. Nun, das sind gerade solche Gase, welche bei Temperaturen, die wir erreichen können, in einatomige Moleküle dissoziieren (beim Jod ist die Dissoziation schon fast vollständig bei 1500^0). Es scheint statthaft zu sein, zu vermuten, daß dieser Dissoziation eine innere Änderung im Molekül vorausgeht derart, daß die Verbindung zwischen den Atomen vor der vollkommenen Lösung unter Aufnahme von Energie schlaffer wird.

Endlich müssen wir mit Boltzmann erwarten, daß die Wärme c bei mehratomigen Gasen gleich oder größer als 6 Kalorien ist. Diesen Wert hat man auch für Wasserdampf und Methan gefunden. Am häufigsten aber ist die gefundene Zahl um ein Bedeutendes größer (8 für Acetylen, 10 für Schwefelkohlenstoff, 15 für Chloroform, 30 für Äther). Daß die Werte dort so ansteigen, wo die Möglichkeit innerer Änderungen infolge der Stöße um so größer ist, je komplexer das Molekül ist, wird uns nicht weiter wundernehmen.

43. Die innere Energie der Moleküle kann sich nur in diskontinuierlichen Sprüngen ändern. — Die verschiedenen einatomigen Gase (wie das Quecksilber oder das Argon) haben uns gelehrt, daß die innere Energie der Atome nicht von der Temperatur abhängig ist. Danach muß man folgerichtig vermuten, daß die von einem mehratomigen Molekül beim Ansteigen der Temperatur absorbierte Energie sich nur unter der Gestalt einer Oszillation der unveränderlichen Atome dieses Moleküls um Gleichgewichtslagen wiederfindet. Diese Oszillation aber schließt in jedem Augenblicke kinetische und potentielle Energie für die in Bewegung befindlichen Atome in sich.

Es ist besonders erwähnenswert, daß man danach nicht annehmen kann, daß die Energie dieser Oszillation eine kontinuierliche Größe ist, welche in unendlich kleinen Stufen sich ändern kann. In diesem Falle nämlich ließe sich die statistische Überlegung Boltzmanns bis auf die vibrierenden Atome ausdehnen. Wenn wir uns auf zweiatomige Moleküle beschränken, würde dann der Zuwachs an Wärme, der von der kinetischen Energie der Oszillation absorbiert wird, für jede Erhöhung um 1^0 $\frac{R}{2}$, also 1 Kalorie betragen, und außerdem

würde Wärme von der mittleren potentiellen Energie der Oszillation verbraucht werden.[1])

Die spezifische Wärme c eines zweiatomigen Gases, die dann wahrscheinlich = 7 sein würde, könnte also in keinem Falle zwischen den Werten 5 und 6 liegen, sie würde vielmehr niemals geringer als 6 sein; denn die Oszillation mit kontinuierlich veränderlicher Amplitude würde nicht erst oberhalb einer gewissen Temperatur beginnen.

Nun, wir haben gesehen, daß dem nicht so ist: die spezifische Wärme der zweiatomigen Gase ist im allgemeinen sehr nahe gleich 5; sie wächst übrigens langsam mit steigender Temperatur. So beträgt sie (nach Nernst) für Sauerstoff O_2 5,17 bei 300°; 5,35 bei 500° und 6 bei 2000°, einer Temperatur, bei welcher sich der Sauerstoff also ebenso verhält wie Chlor und Jod bei gewöhnlicher Temperatur.

Diese Werte der spezifischen Wärme, welche demnach stets geringer sind, als die an und für sich so natürliche Hypothese von einer inneren Oszillation mit kontinuierlich veränderlicher Energie fordert, werden dadurch erklärlich, daß man annimmt, daß gewisse Moleküle, deren Zahl fortschreitend steigt, mit steigender Temperatur diskontinuierlich modifiziert werden.

Da man höhere Werte für die spezifische Wärme stets findet, wenn die Moleküle sich ihrer Dissoziation in Atome nähern (Jod, Brom, Chlor, dann Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff), so ist es folgerichtig, wenn man sich vorstellt, daß diese Diskontinuitäten eine Folge von plötzlichen Erschlaffungen der Valenzen, welche die Atome verbinden, sind, wobei jede Verminderung der Festigkeit ein bestimmtes Quantum von Energie absorbiert. Das ist ungefähr so, wie wenn man beim Aufziehen einer Uhr fühlt, daß die in der Feder aufgespeicherte Energie in unteilbaren Quanten sich vergrößert.

Es bleibt übrigens durchaus wahrscheinlich, daß die Energie jedes Quantums im Molekül unter der Form von oszillatorischer Energie aufgespeichert ist, aber man muß entgegen den Erfahrungen, die man aus den gewöhnlichen vibrierenden Systemen gewonnen hat, die Annahme machen, daß die Energie der inneren Oszillation eines Moleküls nur in

[1]) Dieser zweite Zuwachs steigt auch bis auf 1 Kalorie, wenn die Kraft, die, wie bei einem Pendel, jedes Atom nach seiner Gleichgewichtslage hinzieht, proportional der Elongation (d. i. der Entfernung von der Gleichgewichtslage) wäre. In diesem Falle herrschte, wie bei dem Pendel, Gleichheit zwischen der mittleren potentiellen und der mittleren kinetischen Energie der Oszillation (Das ist eine Erweiterung der Theorie von der gleichmäßigen Verteilung [equipartition] der Energie, wie sie in der Anmerkung zu Nr. 42 entwickelt wurde.)

diskontinuierlichen Sprüngen sich ändern kann. So sonderbar auf den ersten Anblick diese Art der Diskontinuität auch erscheint, so ist man doch gegenwärtig zu ihrer Annahme gezwungen, da Einstein auf den vorliegenden Fall eine geniale Hypothese ausdehnen konnte, welche Planck ermöglicht hat, die Zusammensetzung der isothermen Strahlung zu erklären. Wir werden diese bald (88) kennen lernen.

Nach dieser Hypothese ändert sich die Energie bei jedem schwingenden Körper um gleiche Quanten. Jedes dieser Quanten, dieser Energieteilchen ist übrigens gleich dem Produkt $h\nu$ der Frequenz ν (Zahl der Schwingungen pro Sekunde), welche dem schwingenden Körper eigen ist, mit einer universellen Konstanten h, welche vom schwingenden Körper unabhängig ist.

Hat man dies einmal als richtig angenommen, so kann man, wie Einstein gezeigt hat, die spezifische Wärme, wenn man einfache Hypothesen über die wahrscheinliche Verteiluug der Energie unter die schwingenden Teilchen macht, für jede Temperatur als Funktion der Schwingungszahl ν berechnen. Wenn die Frequenz klein genug oder die Temperatur hoch genug ist, so findet man wiederum, wie nach der Theorie von Boltzmann, daß die Energie sich gleichmäßig unter die Freiheitsgrade der Translation, Rotation und Oszillation verteilt.

44. Die Moleküle befinden sich fortdauernd im Zustande des Zusammenstoßes. – Spezifische Wärme der festen Stoffe. – Ich habe bisher die potentielle Energie noch nicht in Betracht gezogen, welche sich im Augenblicke des Zusammenstoßes selbst entwickelt, beispielsweise, wenn zwei Moleküle mit gleichen Geschwindigkeiten zusammentreffen und sich gegenseitig aufhalten, bevor sie mit umgekehrten Geschwindigkeiten voneinander abprallen. Pro Molekül ist die potentielle Energie des Stoßes im Mittel Null bei einem Gase, in dem die Dauer des Stoßes sehr kurz im Verhältnis zu der Zeit ist, die bis zum nächsten Stoße verstreicht: mit anderen Worten, in einem willkürlich gewählten Augenblicke existiert eine potentielle Energie des Stoßes bei einem Molekül im allgemeinen gar nicht, und ihr mittlerer Wert ist demnach Null. Diese Überlegung, die ich Bauer verdanke, beweist genügend, ohne daß Rechnungen nötig wären, daß die gleichmäßige Verteilung der Energie sich nicht auf die Energie des Stoßes erstrecken kann.

Wenn man aber das Gas fortschreitend komprimiert, werden die Stöße immer zahlreicher, und der Anteil der Gesamtenergie, welcher in jedem Augenblicke als potentielle, durch die Stöße bewirkte Energie vorhanden ist, muß fortwährend wachsen. Von einem bestimmten Grade der Kompression an wird man kein Molekül mehr als frei beweglich ansehen können.

Es ist zwar nicht erwiesen, aber durchaus möglich, daß dann das Molekül viel weniger starr ist, als ein aus zwei oder drei Atomen gebildetes Molekül in einem Gase, weil jedes Atom gegen benachbarte Atome, die aber außerhalb des Moleküls sich befinden, durch Kohäsionskräfte hingetrieben wird, welche ihrer Größe nach mit denen vergleichbar sind, die es nach den anderen Atomen des Moleküls hintreiben. Das kommt aber auf dasselbe hinaus, als wenn man annimmt, daß jedes Atom sich verhältnismäßig leicht in allen Richtungen aus der Gleichgewichtslage entfernen kann.

Die für feste Stoffe geltenden Elastizitätsgesetze (Reaktion gegen die Deformation) führen zu der Vermutung, daß die Kraft, welche das Atom wieder in diese Gleichgewichtslage zurückbringt, proportional der Entfernung aus derselben ist. Daraus entspringen pendelartige Vibrationen der Atome, wobei die potentielle Energie im Mittel der Bewegungsenergie gleich ist.

Wenn wir endlich gemäß dem statistischen Verfahren Boltzmanns annehmen, daß der Bewegungszustand stationär ist, und einen festen Stoff betrachten, der in thermischem Gleichgewicht mit einem Gase ist, so werden wir finden, daß die mittlere kinetische Energie denselben Wert sowohl für jedes Atom des festen Stoffes als für jedes Gasmolekül hat. Wenn die Temperatur um 1^0 steigt, so absorbiert also jedes Grammatom des festen Stoffes 3 Kalorien infolge der Zunahme der Bewegungsenergie der Atome, welche ihn bilden, es absorbiert aber weiter nach dem, was wir über die Gleichheit der kinetischen und potentiellen Energie gesagt haben, außerdem noch 3 Kalorien infolge der Zunahme der potentiellen Energie dieser Atome. Das macht im ganzen 6 Kalorien: und wir finden so das Gesetz von Dulong und Petit (15).

Hiernach verstehen wir aber noch nicht, warum die spezifische Wärme der festen Stoffe der Null zustrebt, wenn die Temperatur außerordentlich fällt, so daß dieses Gesetz von Dulong und Petit dann gar nicht mehr gilt. Wir werden sehen (90), daß es Einstein gelungen ist, diese Änderung der spezifischen Wärme unter der Voraussetzung zu erklären (wie er es auch für die Oszillationen im Innern der Gasmoleküle getan hatte), daß die jedem der Atome innewohnende Energie der Oszillation sich nur in unteilbaren Quanten ändern kann. Diese Quanten berechnen sich aus dem Produkt $h\nu$, welches größer oder kleiner ist, je nachdem die Frequenz ν der Oszillation des Atoms größer oder kleiner ist.

45. Gase bei sehr tiefen Temperaturen. — Selbst die Energie der Rotation ändert sich diskontinuierlich. — Sowohl bei den Gasen als bei den festen Stoffen treten bei sehr tiefer Temperatur Eigen-

tümlichkeiten auf, welche auf den ersten Blick schwer erklärbar zu sein scheinen.

Schon bei der Temperatur des schmelzenden Eises (273° absolut) ist die spezifische Wärme des Wasserstoffes nur 4,75, ein Wert der also merklich niedriger als der theoretische Wert 4,97 ist. Es ist das zwar keine sehr große Abweichung, aber dieselbe liegt, worauf Nernst hingewiesen hat, in einer Richtung, welche vollkommen unvereinbar ist mit den Schlüssen, die Boltzmann aus seiner Theorie für die Rotationsenergie gezogen hat. Auf seine Veranlassung sind deshalb von Eucken Untersuchungen bei sehr tiefen Temperaturen angestellt worden. Diese haben zu dem überraschenden Resultat geführt, daß unterhalb 50° absolut die spezifische Wärme des Wasserstoffes den Wert 3 angenommen hat, wie ihn die einatomigen Gase besitzen! Bei anderen Gasen sinkt der Wert der spezifischen Wärme ebenfalls unter den theoretischen (wenn auch weniger schnell als beim Wasserstoff), und es ist endgültig wahrscheinlich geworden, daß bei genügend tiefer Temperatur[1]) bei allen Gasen schließlich die spezifische Wärme den Wert 3 der einatomigen Gase annimmt. Das heißt aber so viel, daß die Moleküle, obgleich sie nicht kugelförmig sind, sich durch ihre Stöße nun keine Rotationsenergie mehr erteilen, deren Größe einigermaßen mit der ihrer Translationsenergie vergleichbar wäre.

Das wäre nach unseren bisherigen Erfahrungen unbegreiflich, wenn die Rotationsenergie sich um unendlich kleine Beträge, also kontinuierlich ändern könnte. Wir sind vielmehr gezwungen, mit Nernst anzunehmen, daß diese Rotationsenergie Änderungen nur nach unteilbaren Quanten erfahren kann, ebenso wie die Oszillationsenergie der Atome im Molekül. Es kommt auf dasselbe hinaus, wenn man sagt, daß die Winkelgeschwindigkeit der Rotation sich nur diskontinuierlich ändert. Das ist zwar sehr sonderbar, aber wenn wir beachten, daß es sich hier, wie wir sehen werden, um derartige Rotationsgeschwindigkeiten handelt, daß ein Molekül viel mehr als 1 Million Umdrehungen um sich selbst in $1 \, . \, 10^{-6}$ Sekunde macht[2]), so werden wir weniger erstaunt sein, daß dann Eigenschaften der Materie auftreten können, die uns bei den uns geläufigen Rotationsgeschwindigkeiten vollkommen entgehen würden.

Kehren wir nunmehr zu den einatomigen Molekülen zurück, so gelangen wir hierdurch zu einer Lösung der Schwierigkeit, die uns so lange aufgehalten hat. Wenn zwei dieser Atome sich nicht in Drehung ver-

[1]) Die Verflüssigung läßt sich stets durch entsprechende Erniedrigung des Druckes vermeiden.

[2]) Derart, daß die Beschleunigung einen ungeheuren Wert besitzt.

setzen, wenn sie aufeinanderprallen, obgleich sie sich nicht mit genau zentral gerichteten Kräften abstoßen können, so ist die Ursache davon ohne Zweifel in einer sehr starken Diskontinuität der Rotationsenergie zu suchen. Seien sie nun gezwungen, sich sehr schnell oder gar nicht zu drehen, so würden sie im allgemeinen durch den Stoß nur bei sehr hohen Temperaturen, bei denen man bis jetzt noch die spezifische Wärme nicht hat messen können, die große Minimalenergie der Rotation erreichen. Wir werden diese Anschauung bald (94) näher ausführen und werden dadurch erkennen, wie wenig Platz das Atom im Mittelpunkt seiner Schutzsphäre einnimmt.

Freie molekulare Weglänge.

46. Viskosität der Gase. — Obgleich die Moleküle eine Geschwindigkeit von mehreren hundert Metern pro Sekunde besitzen, mischen sich doch selbst die Gase nur langsam durch Diffussion. Das kann man damit erklären, daß man sich vorstellt, daß jedes Molekül, welches fortwährend nach allen Richtungen durch die erhaltenen Stöße zurückgeworfen wird, lange Zeit brauchen kann, sich von seiner anfänglichen Stelle zu entfernen.

Wenn wir so über die Art, wie die Bewegung eines Moleküls durch die benachbarten Moleküle beeinflußt wird, nachdenken, so werden wir zu dem Begriffe der mittleren freien Weglänge geführt, worunter der mittlere Wert des Weges, den ein Molekül in gerader Richtung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen zurücklegt, zu verstehen ist. Man hat diese mittlere freie Weglänge (deren Kenntnis uns die Ermittelung der Größe der Moleküle ermöglichen wird) dadurch berechnen können, daß man ihre Beziehung zur „Viskosität" des Gases aufgesucht hat.

Man ist in der Praxis nicht gewöhnt, die Gase als viskos anzusehen. Sie sind es tatsächlich in viel geringerem Grade als die Flüssigkeiten, sie sind es doch aber in meßbarem Grade. Wenn sich z. B. eine gut polierte horizontale Scheibe, die sich in einem Gase befindet, mit gleichförmiger Bewegung um eine vertikale, durch ihr Zentrum gelegte Achse dreht, so gleitet sie nicht an der sie umgebenden Gasschicht vorbei, sondern reißt diese mit sich. Diese nimmt durch die Reibung wieder eine benachbarte Gasschicht mit und so fort. Die Bewegung setzt sich durch die „innere Reibung" ebenso fort, wie in einer Flüssigkeit, so daß eine der ersten parallele Scheibe, welche oberhalb derselben an einem Torsionsfaden aufgehängt ist, bald durch die so übertragenen tangentialen Kräfte mitgerissen wird, bis die Torsion des Fadens diesen Kräften das Gleichgewicht hält. (Hierdurch kann man dieselben messen.)

Die Molekularbewegung erklärt diese Erscheinung ausreichend. Um uns hiervon Rechenschaft zu geben, wollen wir uns zunächst zwei Eisenbahnzüge vorstellen, welche in demselben Sinne auf einander parallelen Gleisen mit fast gleichen Geschwindigkeiten dahinfahren. Die Reisenden können sich damit vergnügen, fortwährend aus einem in den anderen Zug hinüberzuspringen und erhalten dabei jedesmal einen leichten Stoß. Dank dieser Stöße vergrößern diejenigen Reisenden, die auf den mit geringerer Geschwindigkeit fahrenden Zug springen, langsam dessen Geschwindigkeit, während umgekehrt diejenigen, die auf den schneller fahrenden Zug springen, dessen Geschwindigkeit vermindern. Auf diese Weise gleichen sich schließlich die Gewindigkeiten beider Züge genau ebenso wie durch Reibung aus, und der Vorgang ist in der Tat eine Reibung, dessen Mechanismus wir aber erkennen können.

Es vollzieht sich nun ganz derselbe Vorgang, wenn sich zwei Gasschichten aneinander reiben. Es kommt das auf dasselbe hinaus, wenn man sagt, daß beispielsweise die Moleküle der unteren Schicht in einer bestimmten horizontalen Richtung im Mittel einen gewissen Geschwindigkeitsüberschuß vor den Molekülen der oberen Schicht besitzen. Aber sie bewegen sich in allen Richtungen und deshalb werden die Moleküle der unteren Schicht fortwährend in die obere Schicht hineingeschleudert. Sie bringen dorthin ihren Geschwindigkeitsüberschuß mit und verteilen ihn alsbald unter die Moleküle dieser oberen Schicht, deren Geschwindigkeit in der angegebenen Richtung also etwas vergrößert wird. Gleichzeitig wird aber auch die Geschwindigkeit der unteren Schicht unter der Wirkung der aus der oberen Schicht stammenden Moleküle etwas verringert. So vollzieht sich nach und nach der Ausgleich der Geschwindigkeiten, wenigstens wenn keine äußere Ursache künstlich einen konstanten Unterschied derselben aufrechterhält.

Die Wirkung eines Teilchens auf eine Schicht wird um so größer sein, je entfernter die Schicht ist, aus der es stammt, da es infolgedessen einen größeren Geschwindigkeitsüberschuß mitbringt. Der Fall wird aber um so häufiger eintreten, je größer seine mittlere freie Weglänge ist. Andererseits muß aber auch die Wirkung des Bombardements bei gleicher freier Weglänge proportional der Zahl der Geschosse sein, welche eine Schicht von den ihr benachbarten Schichten empfängt. Wir sind nunmehr genügend vorbereitet, daß wir das Resultat der mathematischen Entwickelung in detaillierterer Form[1]) geben können, durch die Maxwell

[1]) Die Überlegung ist sehr ähnlich der, welche uns den Druck als Funktion der Geschwindigkeit ergeben hat.

gezeigt hat, daß der Viskositätskoeffizient z (d. i. die tangentiale Kraft pro qcm für einen Geschwindigkeitsgradienten = 1) ungefähr gleich sein muß dem dritten Teile des Produktes folgender drei Faktoren: der Dichte d des Gases, der mittleren molekularen Geschwindigkeit G und der mittleren freien Weglänge L:

$$z = \frac{1}{3}\, G\, L\, d.$$

Es ist beinahe einleuchtend, daß bei einer Dichte, die, sagen wir, nur den dritten Teil so groß ist, die mittlere freie Weglänge dreimal so groß sein wird. Wenn also L in dem gleichen umgekehrten Verhältnis zu d steht, so ändert sich das Produkt GLd nicht: die Viskosität ist vom Drucke unabhängig (bei konstanter Temperatur). Das ist ein Gesetz, welches sehr überraschend zu sein schien, und dessen experimenteller Beweis (Maxwell 1866) einer der ersten großen Erfolge der kinetischen Theorie[1]) war.

Da endlich die Viskosität meßbar[2]) ist (wir haben einen Weg zu ihrer Messung angegeben), so sehen wir, daß in der Maxwellschen Gleichung alle Größen bekannt sind, mit Ausnahme der der mittleren freien Weglänge. Diese läßt sich also berechnen. Beim Sauerstoff oder Stickstoff ist (unter normalen Bedingungen) diese mittlere freie Weglänge genau 0,0001 mm (0,1 μ). Sie beträgt ungefähr das Doppelte beim Wasserstoff. Bei kleinen Drucken, wie sie in Crooke'sschen Röhren herrschen, kommt es häufig vor, daß ein Molekül mehrere Zentimeter in gerader Linie durcheilt, ohne ein anderes Molekül zu treffen.

Im Verlaufe einer Sekunde durchläuft das Molekül ebensoviel freie Weglängen, als es Stöße empfängt, und sein Gesamtweg während dieser Zeit muß die mittlere Geschwindigkeit G sein. Die Anzahl der Stöße pro Sekunde ist somit der Quotient aus dieser Geschwindigkeit durch die mittlere freie Weglänge. Das ergibt ungefähr 5 Milliarden für die Moleküle der Luft unter normalen Bedingungen.

47. Der durch die Stöße festgelegte molekulare Durchmesser. — Wir haben die Größe der freien Weglänge nach der Abhängigkeit der Viskosität von derselben berechnet. Wir können dieselbe auch berechnen, wenn wir von der einfachen Annahme ausgehen, daß

[1]) Bei sehr kleinen Drucken muß man die Versuchsanordnung so treffen, daß die Abmessung des Meßapparates (also die Entfernung der Scheiben, welche sich durch die innere Reibung gegenseitig beeinflussen) groß im Verhältnis zum Werte der freien Weglänge bleiben, sonst würde die Theorie nicht anwendbar sein.

[2]) Größenordnung: 0,00018 Dynen für den Sauerstoff (unter normalen Bedingungen). Das Wasser ist bei 20° ungefähr 50 mal so zähe.

die freie Weglänge um so größer sein muß, je kleiner die Moleküle sind (sie würden sich niemals treffen, wenn sie dimensionslose Punkte wären).

Clausius meinte keinen großen Irrtum zu begehen, wenn er die Moleküle mit kugelförmigen Bällen verglich, deren Durchmesser der Entfernung der Mittelpunkte zweier Moleküle, die aufeinanderstoßen, gleich ist, vorausgesetzt, daß diese Kugelgestalt genau bei den einatomigen Molekülen verwirklicht ist. Es muß darauf geachtet werden, worauf ich seinerzeit hingewiesen habe, daß diese Entfernung im Augenblicke des Stoßes (die wahrscheinlich gemäß der Heftigkeit des Stoßes ein wenig veränderlich ist) gleich ist dem Radius einer kugelförmigen Schutzhülle, die von intensiven repulsiven Kräften herrührt, und nicht notwendig dem Durchmesser der Materie, welche das Molekül bildet. Mehrere Unstimmigkeiten der kinetischen Theorie gehen einfach daraus hervor, daß man mit demselben Ausdruck „Molekulardurchmesser" Längen bezeichnet hat, die sehr verschieden groß[1]) sein können. Um jeden Irrtum auszuschließen, nennen wir Durchmesser der Stoßsphäre oder Radius der Schutzhülle das, was Clausius molekularen Durchmesser nannte. Wenn zwei Moleküle zusammenstoßen, sind ihre Stoßsphären Tangenten.

Nachdem wir diese Bedingungen festgelegt haben, wollen wir uns ein Gas vorstellen, dessen Grammolekül das Volumen v einnimmt, so daß in der Volumeneinheit $\frac{N}{v}$ Moleküle enthalten sind, welche im Mittel sich mit der Geschwindigkeit G bewegen. Wir wollen weiter annehmen, daß in einem gegebenen Augenblick alle Moleküle in ihren Lagen festgehalten würden bis auf eins, welches diese Geschwindigkeit G beibehält, indem es von Molekül zu Molekül mit einer mittleren freien Weglänge L' zurückprallt (welche, wie wir sehen werden, von der freien Weglänge L, die für den Fall bestimmt ist, daß alle Moleküle sich in Bewegung befinden, abweicht).

Wenn wir die Reihenfolge der Rotationszylinder betrachten, welche als Achse die aufeinanderfolgenden Richtungen des beweglichen Moleküls und als Basis einen Kreis haben, dessen Radius D der eben genannte Durchmesser der Stoßsphäre ist, so ist das mittlere Volumen dieser Zylinder $\pi D^2 L'$. Nach einer großen Zahl von Stößen, sagen wir p, ist das Volumen der gesamten Zylinderfolge $p \cdot \pi D^2 L'$, und dieses Volumen enhält ebensoviel unbewegliche Moleküle als einzelne Zylinder. Da nun die Volumeneinheit $\frac{N}{v}$ Moleküle enthält, so macht das:

$$\frac{N}{v} p \pi D^2 L' = p \text{ oder } N \pi D^2 = \frac{v}{L'}.$$

[1]) **Durchmesser der reellen Masse, Durchmesser der Stoßsphäre, Durchmesser, welcher durch die Annäherung von Molekülen im festen Zustand in der Kälte bestimmt ist; Leiterquerschnitt, welcher dieselbe Wirkung wie das Molekül ausübt usw.**

Mit dieser Gleichung hatte sich Clausius begnügt, da er einfach Gleichheit von L′ und L voraussetzte. Maxwell dagegen beachtete den Umstand, daß die Möglichkeit des Zusammenstoßes für ein Molekül mit der Geschwindigkeit G größer ist, wenn die anderen Moleküle gleichermaßen in Bewegung sind: die Geschwindigkeit zweier Moleküle nimmt dann, wenn man eins in Beziehung zum anderen betrachtet[1]), tatsächlich den höheren mittleren Wert $G\sqrt{2}$ an. Daraus folgt aber, das L′ gleich $L\sqrt{2}$ sein muß.

Kurz, die von Maxwell berichtigte Claususssche Rechnung ergibt die Gesamtoberfläche der Stoßsphären für N Moleküle eines Grammmoleküls nach der Gleichung

$$\pi N D^2 = \frac{\quad}{L\sqrt{2}}$$

in welcher L die freie Weglänge bedeutet, wenn das Volumen des gasförmigen Grammoleküls v ist. Diese freie Weglänge können wir aber aus der Viskosität des Gases berechnen.

Wendet man die Rechnung auf den Sauerstoff an (bei dem $v = 22400$ ccm und $L = 0{,}1\ \mu$), so wird man finden, daß die Stoßsphären der Moleküle eines Grammoleküls (32 g) eine Gesamtoberfläche von 16 ha haben. Legte man diese Kugeln sämtlich nebeneinander auf dieselbe Ebene, so würden sie demnach die enorme Fläche von etwas mehr als 5 ha bedecken.

Eine weitere Beziehung zwischen der Avogadroschen Zahl N und dem Durchmesser D der Stoßsphäre gibt uns diese beiden Größen.

Zunächst kann man beobachten, daß der durch die heftigen Stöße definierte Durchmesser D wahrscheinlich ein wenig kleiner ist als der Abstand, bis zu dem sich die Molekühlmittelpunkte nähern, vorausgesetzt, daß der Stoff flüssig (oder glasartig) und so kalt wie möglich ist. Dazu kommt, daß die Moleküle in der Flüssigkeit nicht mehr zusammendrückbar sind, als die Kugeln in einem Kugelhaufen. Das Gesamtvolumen der Stoßsphären $N\frac{\pi D^3}{6}$ ist infolgedessen kleiner als $^3/_4$ desjenigen Grenzwertes des Volumens, welches bei sehr tiefen Temperaturen das verflüssigte oder in festen Zustand übergeführte Grammolekül einnimmt, und dieser Volumengrenzwert ist bekannt. Wenn man die so erhaltene Ungleichung mit der Gleichung, welche die Oberfläche ($N\pi D^2$) dieser Sphären ergibt, kombiniert, so erhält man einen zu großen Wert für den Diameter D und einen zu kleinen für die Avogadrosche Zahl N.

---

[1]) Wenn R eine relative Geschwindigkeit ist, die die Resultante zweier den Winkel φ bildenden Geschwindigkeiten u und u′ ist, so erhält man für R^2 den Wert $u^2 + u'^2 - 2uu'\cos\varphi$, das ist aber im Mittel der Wert $2U^2$.

Führt man die Rechnung für das Quecksilber (welches einatomig ist) durch, so findet man, daß der Durchmesser der Stoßsphäre der Quecksilberatome kleiner als 0,000001 mm und die Avogadrosche Zahl größer als $44 \cdot 10^{22}$ ist.

48. Gleichung von van der Waals. — Der angegebene Grenzwert muß tatsächlich dem wahren Werte der Größe der Moleküle sehr nahekommen, wie aus einer Überlegung von van der Waals hervorgeht, von der ich im folgenden versuchen werde, einen Begriff zu geben.

Wir wissen, daß ein Medium die Gasgesetze nur unterhalb einer gewissen Verdünnung erfüllt (Sauerstoff folgt bei einem Drucke von 500 Atmosphären absolut nicht mehr dem Mariotteschen Gesetze). Das kommt daher, daß hier gewisse Einflüsse, die im Gaszustande zu vernachlässigen sind, eine große Bedeutung gewinnen. Van der Waals' Überlegung ging dahin, daß es zur Aufstellung des Gesetzes für die Kompressibilität kondensierter Medien genügen müsse, die für die Gase vorhandene Theorie in folgenden 2 Punkten zu korrigieren:

Zunächst hatte man angenommen, daß zur Berechnung des Druckes, der von den Stößen der Moleküle herrührt, das Volumen der Moleküle (oder genauer, das Volumen der Stoßsphären) zu vernachlässigen sei gegenüber dem Volumen, welches sie durcheilen. Van der Waals gab sich von diesem Umstand Rechenschaft und stellte die Gleichung

$$p\,(v-4B) = RT$$

auf, in welcher B das Volumen der Stoßsphären der N Moleküle eines Grammoleküls, welches das Volumen v einnimmt, beim Drucke p und der absoluten Temperatur T bedeutet. Diese Gleichung hat aber nur dann diese einfache Form, wenn B, ohne vernachlässigt werden zu dürfen, klein gegen v (sagen wir kleiner als den 12. Teil von v) ist.

Zweitens (und dieser Einfluß wirkt in entgegengesetztem Sinne) ziehen die Moleküle des Mediums einander an, und das vermindert den Druck, den das Medium ausüben würde, wenn diese Kohäsion Null wäre. Wenn man diesem zweiten Umstande Rechnung trägt, ergibt eine einfache Rechnung definitiv für jedes Medium die Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - 4B\right) = RT,$$

in welcher durch a die Kohäsion des Mediums eingeführt wird, deren Einfluß proportional dem Quadrate der Dichte ist. Das ist die Gleichung von van der Waals[1]).

Diese berühmte Gleichung wird durch das Experiment genügend bestätigt, sobald das Medium nicht zu stark verdichtet ist (in guter An-

[1]) Häufiger schreibt man b an Stelle von 4B.

näherung erstreckt sich die Giltigkeit selbst bis zum flüssigen Zustand). Man kann dieselbe auch so aussprechen, daß man für jedes Medium zwei Zahlen finden kann, welche für a und B eingesetzt die Gleichung für jedes System zusammengehöriger Werte von p, v und T beinahe genau erfüllen. (Man kann diese Werte von a und B berechnen, wenn man voraussetzt, daß im besonderen die Gleichung für zwei bestimmte Zustände des Mediums Geltung hat, wodurch man zwei Gleichungen mit den Unbekannten a und B erhält.)

Sobald aber B bekannt ist, haben wir auch die Oberfläche und das Volumen der Stoßsphären der N Moleküle eines Grammols durch die Gleichungen:

$$\pi N D^2 = \frac{v}{L\sqrt{2}}$$

$$\frac{\pi N D^3}{6} = B,$$

welche uns endlich die so lange gesuchten Größen geben (1873).

49. Molekulargrößen. — Die Rechnung ist für Sauerstoff und Stickstoff ausgeführt worden. Sie ergibt für N ungefähr den Wert $45 \,.\, 10^{22}$ (wenn man den Durchmesser der Stoßsphäre zu $3 \,.\, 10^{-8}$ annimmt) $40 \,.\, 10^{22}$ für Sauerstoff, $45 \,.\, 10^{22}$ für den Stickstoff, $50 \,.\, 10^{22}$ für Kohlenoxyd, eine Übereinstimmung, die gewiß bemerkenswert ist. Diese Wahl ist nicht einmal sehr glücklich, weil sie uns zwingt, mit dem „Durchmesser“ von Molekülen zu rechnen, die sicher nicht kugelförmig sind. Nur ein einatomiger Stoff, wie das Argon, kann uns ein sicheres Resultat liefern. Wenn man die Werte für diesen Stoff einsetzt, so findet man, daß das Volumen B der Stoßsphären für ein Grammol (40 g) 7,5 ccm beträgt. Das ergibt für den Durchmesser der Stoßsphäre des Moleküls den Wert $2{,}85 \,.\, 10^{-8}$, oder

$$D = \frac{2{,}85}{100\,000\,000}\ \text{cm}$$

und für N den Wert $62 \,.\, 10^{22}$, oder

$$N = 620\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000$$

Daraus ergeben sich dann die Werte für die Masse irgendeines Atomes oder Moleküls. Die Masse eines Sauerstoffmoleküls z. B. ist $\frac{32}{N} = 52 \,.\, 10^{-24}$; die eines Wasserstoffatoms $1{,}6 \,.\, 10^{-24}$, oder

$$\frac{1{,}6}{1\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000}\ \text{g.}$$

Ein solches Atom verliert sich in unserem Körper ungefähr ebenso, wie wir uns in der Sonne verlieren würden.

Die Energie der Bewegung $\frac{3}{2}\frac{R}{N}T$ eines Moleküls bei der Temperatur 273^0 des schmelzenden Eises ist (in Erg) $0{,}55 \,.\, 10^{-13}$: mit anderen Worten,

die Arbeit, die zur Verhinderung der Bewegung eines Moleküls aufgewendet werden müßte, genügt, um ein mit Wasser gefülltes Kügelchen vom Durchmesser 1 μ ungefähr 1 μ zu heben.

Das Atom der Elektrizität (30) endlich, der Quotient $\frac{F}{N}$ des Faraday durch die Avogadrosche Zahl hat den Wert 4,7 . 10^{-10} (elektrostatische cm . g . sek. = Einheiten) oder, wenn man lieber will, 1,6 . 10^{-19} Coulomb. Das ist ungefähr der tausendmillionte Teil des Wertes, den ein gutes Elektroskop gerade noch anzeigt.

Die Unsicherheit beträgt bei allen Zahlen 30% wegen der Annäherungsannahmen, die man den Gleichungen von Maxwell—Clausius und van der Waals zugrunde gelegt hat.

Kurz, jedes Luftmolekül, welches wir einatmen, bewegt sich mit der Geschwindigkeit einer Gewehrkugel, es durchläuft in gerader Richtung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen ungefähr 10^{-5} cm, es wird 5 Milliarden mal in der Sekunde von seiner Bahn abgelenkt und könnte, wenn es aufgehalten würde, ein noch unter dem Mikroskop sichtbares Stäubchen um seine eigene Höhe heben. Unter normalen Verhältnissen sind deren 30 Trillionen in einem Kubikzentimeter Luft enthalten. 3 Millionen muß man in gerader Linie auf einen Faden aufreihen, um die Länge eines Millimeters zu erhalten. Man muß endlich 20 Milliarden vereinigen, um den tausendmillionten Teil eines Milligramms (10^{-12} g) zu erhalten.

Die kinetische Theorie hat eine berechtigte Bewunderung hervorgerufen. Sie kann aber keine volle Überzeugung über die Richtigkeit ihrer Resultate wegen der mannigfachen Hypothesen, die sie in sich schließt, gewähren. Ohne Zweifel wird aber diese Überzeugung dann gewonnen werden, wenn wir auf ganz anderen Wegen zu denselben Werten für die Molekulargrößen gelangen werden.

Kapitel III.

BROWNSCHE BEWEGUNG. — EMULSIONEN.

Geschichte und allgemeine Charakteristik.

50. Die Brownsche Bewegung. — Die Molekularbewegung entgeht unserer direkten Wahrnehmung ebenso, wie die Bewegung der Meereswellen einem zu entfernten Beobachter entgeht. Wenn sich indessen ein Boot in Sehweite befindet, kann der Beobachter das Schaukeln desselben wahrnehmen und wird daraus auf die Bewegung der Wellen, die er nicht ahnte, zurückschließen. Kann man nicht ebenso hoffen, daß Teilchen, welche sich in irgendeinem Medium befinden und noch groß genug sind, um unter dem Mikroskop verfolgt werden zu können, schon klein genug sind, daß sie in einigermaßen beträchtlichem Maße durch die Stöße der Moleküle in Bewegung gesetzt werden?

Diese Frage hätte zur Entdeckung einer wunderbaren Erscheinung führen können, die uns die mikroskopische Beobachtung enthüllt hat und die uns einen tiefen Einblick in die Eigenschaften des flüssigen Zustandes gewährt.

Mit der gewöhnlichen Schärfe unserer Beobachtungsmittel erscheinen uns sämtliche Teile einer im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit unbeweglich. Wenn man in diese Flüssigkeit irgendein dichteres Objekt einbringt, so sinkt dasselbe, wenn es kugelförmig ist, vertikal herab, und wir wissen ganz genau, daß es, wenn es einmal auf den Boden angekommen ist, dort bleibt und nicht imstande ist, allein wieder aufzusteigen.

Das sind ganz geläufige Beobachtungen, trotzdem sind sie nur richtig für solche Dimensionen, an die unsere Organe gewöhnt sind. Es genügt in der Tat, wenn man kleine in Wasser gebrachte Teilchen mit dem Mikroskop untersucht, um zu erkennen, daß jedes derselben, anstatt regelmäßig unterzusinken, eine sehr lebhafte und vollkommen ungeordnete Bewegung ausführt. Es bewegt sich hin und her, dreht sich dabei, steigt auf, sinkt herab, steigt wieder empor, ohne jemals einer Ruhelage zuzu-

streben. Das ist die Brownsche Bewegung, so genannt zur Erinnerung an den englischen Botaniker Brown, welcher dieselbe im Jahre 1827 entdeckte, als eben die ersten achromatischen Objektive in den Handel gebracht worden waren[1]).

Diese bemerkenswerte Entdeckung erregte zunächst wenig Aufmerksamkeit. Die Physiker, welche von dieser Bewegung sprechen hörten, stellten sie offenbar in Parallele zur Bewegung von Staubteilchen, die man mit bloßem Auge in einem Sonnenstrahle unter dem Einflusse von Luftströmungen sich bewegen sieht, welche von kleinen Druck- oder Temperaturverschiedenheiten herrühren. Indessen bewegen sich in diesem Falle einander benachbarte Teilchen fast genau in demselben Sinne und veranschaulichen im großen und ganzen die Art dieser Luftbewegungen. Nun, wenn man einige Zeit die Brownsche Bewegung verfolgt, so muß man unbedingt im Gegensatz hierzu bemerken, daß die Bewegungen zweier Teilchen vollkommen unabhängig voneinander sind, selbst dann, wenn sie einander auf kleinere Entfernung, als ihr Durchmesser beträgt, nahekommen (Brown, Wiener, Gouy).

Die Bewegung kann also nicht durch Erschütterungen des Objektträgers, auf dem sich das beobachtete Tröpfchen befindet, hervorgerufen sein; denn diese Erschütterungen rufen, wenn man sie absichtlich verursacht, nur gemeinschaftliche Strömungen hervor, die man sofort erkennt und sich der unregelmäßigen Bewegung der Teilchen überlagern sieht. Übrigens vollzieht sich die Brownsche Bewegung ebenso auf einer durchaus festen Unterlage, in der Nacht, auf dem Felde, wie am Tage, in der Stadt, auf einem Tische, der fortwährend durch vorüberfahrende schwere Wagen erschüttert wird (Gouy). Ferner hat es keinen Zweck, sich besondere Mühe damit zu geben, daß das Tröpfchen in allen seinen Teilen gleiche Temperatur hat; alles, was man dabei erreicht, ist nur die Unterdrückung von Konvektionsströmen, die man in ihrer Gesamtheit leicht erkennen kann, und die keine Beziehung zu der beobachteten unregelmäßigen Bewegung haben (Wiener, Gouy). Ebensowenig erreicht man durch starke Verminderung der Intensität der beleuchtenden Lichtquelle, oder durch Änderung ihrer Farbe (Gouy).

Wohlverstanden ist die Erscheinung nicht nur an das Wasser gebunden, sondern findet sich in allen Medien wieder; sie ist um so leb-

[1]) Es sei darauf hingewiesen, daß Lucretius (de natura rerum), worauf Gouy aufmerksam gemacht hat, diese Erscheinung vorausgeahnt und beschrieben hat, ohne sie beobachten zu können.

hafter, je weniger zähe diese Medien sind[1]). Dementsprechend ist sie kaum bemerkbar in Glyzerin und im Gegensatze hierzu außerordentlich lebhaft in Gasen (Bodoszewski, Zsigmondy).

Beiläufig habe ich die Bewegung an Wassertropfen beobachten können, die sich auf den „schwarzen Flecken" von Seifenblasen befanden. Diese Tröpfchen waren 100—1000 mal so dick als die dünne Haut, welche sie trug. Sie stehen also zu den schwarzen Flecken in derselben Beziehung wie eine Orange zu einem Blatt Papier. Ihre Brownsche Bewegung, welche in senkrechter Richtung zu dem Häutchen zu vernachlässigen ist, ist in der Fläche dieses Häutchens äußerst lebhaft (ungefähr ebenso, wie in einem Gase).

Bei einem gegebenen Medium hat die Größe der Teilchen einen großen Einfluß: die Bewegung ist um so lebhafter, je kleiner die Teilchen sind. Diese Eigenschaft wurde schon von Brown sofort nach der Entdeckung der Bewegung erkannt. Die Natur der Teilchen scheint, wenn überhaupt, nur einen sehr geringen Einfluß zu haben. In demselben Medium bewegen sich zwei Teilchen, vorausgesetzt, daß sie dieselbe Größe besitzen, ganz gleichartig, unabhängig davon, aus welcher Substanz sie bestehen, und welche Dichte sie haben (Jevons, Ramsay, Gouy). Und dieses Fehlen eines Einflusses der Natur der Teilchen schließt, wie beiläufig hervorgehoben sei, jede Analogie mit den bedeutenden Ortsveränderungen aus, die ein auf eine Wasseroberfläche geworfenes Stück Kampfer erfährt, welche übrigens schließlich aufhören (wenn das Wasser mit Kampfer gesättigt ist.)

Und endlich — und das ist vielleicht die merkwürdigste und wirklich neuartige Eigenschaft — hört die Brownsche Bewegung niemals auf. Im Innern eines verschlossenen Gefäßes (um die Verdunstung der Flüssigkeit zu vermeiden) kann man sie tage-, monate- und jahrelang beobachten. Sie vollzieht sich in Flüssigkeitseinschlüssen, die sich seit Tausenden von Jahren im Quarz befinden. Sie ist ewig und selbsttätig.

Alle diese Eigenschaften führen mit zwingender Notwendigkeit zu dem Schluß, den Wiener (1863) gezogen hat, daß „die Bewegung ihren Ursprung

[1]) Besonders hat die Zufügung von Verunreinigungen (wie Säuren, Basen oder Salzen) keinen Einfluß auf die Erscheinung (Gouy, Svedberg). Wenn man oft nach oberflächlicher Prüfung das Gegenteil behauptet hat, so liegt dies daran, daß diese Verunreinigung ein Anhaften derjenigen kleinen Teilchen am Glase bewirken, welche zufällig dessen Oberfläche berührt haben; aber die Bewegung der anderen wird dadurch nicht im geringsten beeinflußt. Mit demselben Rechte könnte man behaupten, daß man die Bewegung der Meereswogen dadurch unterdrückt habe, daß man ein Brett, welches von diesen Wogen hin und her bewegt wurde, an das Ufer angenagelt hat.

weder in den Teilchen noch in einer äußeren, auf die Flüssigkeit wirkenden Ursache hat, sondern daß sie den inneren, dem Zustande des Mediums charakteristischen Bewegungen zuzuschreiben ist“, denen die Teilchen um so getreuer folgen, je kleiner sie sind. Wir lernen damit eine wesentliche Eigenschaft dessen kennen, was man gemeinhin als ein im Gleichgewicht befindliches Medium bezeichnet: diese augenscheinliche Ruhe ist nichts anderes als eine Täuschung, welche auf der Unvollkommenheit unserer Sinneswerkzeuge beruht, und die in Wahrheit einem bestimmten stationären Zustande heftiger, ungeordneter Bewegung entspricht.

Das ist aber genau dieselbe Vorstellung, zu der uns auch die Molekularhypothesen geführt haben; und die Brownsche Bewegung scheint uns wohl für dieselben die seinerzeit erhoffte Bestätigung zu geben. Jedes Teilchen, welches sich in einem Medium befindet, wird fortdauernd von den benachbarten Molekülen gestoßen und empfängt fortdauernd Antriebe, welche sich im allgemeinen nicht gegenseitig das Gleichgewicht halten, sondern das Teilchen unregelmäßig hin und her werfen.

51. Die Brownsche Bewegung und das Prinzip von Carnot. — Wir haben es also hier mit einer Bewegung zu tun, die sich fortdauernd ohne äußere Ursache vollzieht. Es ist klar, daß diese Bewegung nicht im Gegensatz zu dem Prinzipe von der Erhaltung der Energie steht. Es genügt, daß jede Geschwindigkeitszunahme eines Teilchens von einer Abkühlung des in seiner unmittelbaren Nachbarschaft befindlichen Mediums und ebenso jede Verminderung der Geschwindigkeit von einer lokalen Erwärmung begleitet ist. Wir bemerken einfach, daß auch das Wärmegleichgewicht nur ein statistisches Gleichgewicht ist.

Maxwell, Gibbs und Boltzmann hatten nach den Schlußfolgerungen, die aus der Hypothese der Molekularbewegung gezogen worden waren, dem Carnotschen Prinzip den Rang einer absoluten Wahrheit streitig gemacht und hatten die Ansicht vertreten, daß diesem nur eine hohe Wahrscheinlichkeit innewohne. Nun ist man zu dem Schlusse gezwungen (Gouy 1888), daß die Brownsche Bewegung, deren Existenz unwiderruflich feststeht, diesen Schlußfolgerungen eine experimentelle Stütze gibt.

Wir wissen, daß dieses Prinzip in dem Satze besteht, daß es in einem im thermischen Gleichgewicht befindlichen System unmöglich ist, durch irgendeine Anordnung die Wärmeenergie des Systems in Arbeit umzuwandeln. Eine solche Maschine würde es z. B. ermöglichen, ein Schiff durch Abkühlung des Meereswassers zu treiben. Im Hinblick auf den ungeheuren Wärmevorrat wären wir dann im Besitze derselben Vorteile,

die ein perpetuum mobile, d. h. eine Maschine bieten würde, welche uns ohne äußere Energiezufuhr Arbeit lieferte. Es ist jenes ein perpetuum mobile zweiter Art, welches für unmöglich erklärt wird.

Nun es genügt, ein Teilchen, welches dichter als Wasser ist, in Wasser, das sich im thermischen Gleichgewichte befindet, mit den Augen zu verfolgen, um zu sehen, wie es sich in gewissen Augenblicken selbständig erhebt, somit also einen Teil der Wärme des umgebenden Mediums in Arbeit umwandelt. Wenn wir die Größe von Bakterien besäßen, so wären wir imstande, im Augenblicke den Staub auf einem Niveau festzuhalten, welches wir gerade erreicht haben, ohne uns die Mühe nehmen zu müssen, ihn zu heben, und könnten uns z. B. ein Haus bauen, ohne irgendwelche Ausgaben für den Transport der Materialien machen zu müssen.

Aber je größer das zu hebende Teilchen ist, um so seltener tritt der Fall ein, daß die Zufälligkeiten der Molekularbewegung dasselbe auf eine gegebene Höhe heben. Wir wollen uns einen in der Luft durch einen Faden aufgehängten Ziegelstein von 1 kg Gewicht vorstellen. Er muß eine Brownsche Bewegung besitzen, welche aber in Wahrheit außerordentlich schwach ist. Tatsächlich werden wir bald imstande sein, die Zeit zu finden, welche man warten muß, um während dieser Zeit eine Wahrscheinlichkeit 1 : 2 zu haben, daß man den Ziegelstein durch die Brownsche Bewegung bis zur Höhe eines zweiten Stockwerks sich erheben sieht. Wir werden da einen Zeitraum[1]) finden, im Vergleich zu dem die Dauer der geologischen Perioden und vielleicht sogar unseres Sonnensystems durchaus zu vernachlässigen ist. Es braucht wohl nicht erst darauf hingewiesen zu werden, daß schon der gesunde Menschenverstand es uns sagt, daß es nicht gerade klug wäre, auf die Brownsche Bewegung zu rechnen, um uns die Ziegelsteine zu heben, die zum Baue eines Hauses dienen sollen. So bleibt das Carnotsche Prinzip, wenn wir die uns geläufigen Begriffe von Raum und Zeit zugrunde legen, vollkommen zu Recht bestehen, gleichwohl verstehen wir die tiefe Bedeutung dieses Wahrscheinlichkeitsgesetzes offenbar besser, wenn wir es in folgender Form aussprechen:

Wenn wir die Größen, die uns praktisch interessieren, berücksichtigen, so ist ein perpetuum mobile zweiter Art wie die Brownsche Bewegung im allgemeinen von so geringem Einflusse, daß es unrationell wäre, damit zu rechnen.[2])

[1]) Weit größer als die für uns nicht vorstellbare Dauer von $10^{10^{10}}$ Jahren.

[2]) Ich weise bei dieser Gelegenheit auf die beachtenswerten Betrachtungen Borels hin über die Anwendung der Wahrscheinlichkeit in der Physik („Le Hasard“ aus der Sammlung: Nouvelle collection scientifique, Felix Alcan, Paris).

Es wäre übrigens nicht richtig, wenn man sagen wollte, daß das Prinzip im Widerspruche mit der Molekularbewegung stünde. Im Gegenteil geht es aus dieser Bewegung hervor, aber in Gestalt eines Wahrscheinlichkeitsgesetzes. Um sich von dem Zwange dieses Gesetzes zu befreien, und nach freiem Belieben die gesamte Bewegungsenergie der Moleküle eines in thermischem Gleichgewichte befindlichen Systems in Arbeit umzuwandeln, müßte man die Möglichkeit haben, die Geschwindigkeiten aller dieser Moleküle einander beizuordnen, d. h. einander parallel zu machen.

52. Die Schlußfolgerungen Wieners hätten eine bemerkenswerte Wirkung ausüben können; da sie aber mit unklaren Vorstellungen über die wechselseitigen Wirkungen der materiellen Atome und der „Atome des Äthers" durchsetzt waren, so blieben sie ziemlich unbekannt. W. Ramsay (1876) und später Delsaulx und Carbonnelle hatten schon eine klarere Vorstellung davon, auf welche Weise die Brownsche Bewegung durch die Molekularbewegung verursacht sein könne. Nach ihnen „können die inneren Bewegungen, die den Wärmezustand eines Mediums ausmachen, sehr wohl von den Tatsachen Rechenschaft geben". Und in eingehenderer Form: „wenn eine große Oberfläche vorhanden ist, werden die molekularen Stöße, welche die Ursache des Druckes sind, keine Erschütterung des suspendierten Körpers hervorrufen, weil ihre Gesamtheit diesen Körper in allen Richtungen gleichmäßig antreibt. Wenn aber die Oberfläche kleiner ist, als daß ein Ausgleich der Unregelmäßigkeiten gewährleistet ist, dann muß man die ungleichen und von Ort zu Ort fortwährend veränderlichen Druckwirkungen, welche nach dem Gesetze der großen Zählen nicht mehr bis zum Ausgleich gebracht werden, bemerken können. Ihre Resultante wird nicht mehr Null sein, sondern fortwährend in ihrer Größe und Richtung schwanken ... (Delsaulx und Carbonnelle)".

Diese Auffassung wurde auch von Gouy gewonnen, der sie (1888) mit dem nötigen Nachdruck in die Öffentlichkeit brachte, dann von H. Siedentopf (1900) und endlich von A. Einstein (1905), dem es gelang, aus der Erscheinung eine quantitative Theorie abzuleiten, von der ich bald zu sprechen haben werde.

So überzeugend auch diese Hypothese ist, in der Molekularbewegung die Ursache der Brownschen Bewegung zu erblicken, sie bleibt doch immer eine Hypothese. Ich habe nun versucht (1908), dieselbe einer experimentellen Kontrolle zu unterziehen (die ich näher noch beschreiben werde), welche uns ein Mittel an die Hand geben wird, sämtliche Molekularhypothesen zu beweisen.

Wenn die Molekularbewegung wirklich die Ursache der Brownschen Bewegung ist, wenn diese Erscheinung uns eine zugängliche Vermittlung

zwischen den uns wahrnehmbaren Dimensionen und denen der Moleküle ermöglicht, so ahnt man, daß man hiermit auch ein Mittel besitzt, bis zu den letzteren vorzudringen. Das ist nun tatsächlich und zwar auf mehreren Wegen möglich. Ich werde zunächst denjenigen beschreiben, der mir der anschaulichste zu sein scheint.

Das statistische Gleichgewicht der Emulsionen.

53. Ausdehnung der Gasgesetze auf verdünnte Emulsionen — Wir haben gesehen (26), wie die Gasgesetze durch van t'Hoff auf verdünnte Lösungen ausgedehnt worden sind. Bei ihnen spielt der osmotische Druck (welcher auf eine halbdurchlässige Wand, die den gelösten Stoff zurückhält, aber das Lösungsmittel durchläßt, ausgeübt wird) dieselbe Rolle wie der Druck beim Gaszustande. Wir haben gleichzeitig gesehen (26, Fußnote), daß dieses Gesetz von van t'Hoff für alle Lösungen giltig ist, welche den Gesetzen von Raoult folgen.

Nun, diese Raoultschen Gesetze sind ohne Unterschied auf alle Moleküle, mögen sie nun groß oder klein, schwer oder leicht sein, anwendbar. Das Zuckermolekül, welches schon 45 Atome enthält, das des Chininsulfats mit seinen über 100 Atomen, gilt nicht mehr und nicht weniger, als das bewegliche Wassermolekül, welches nur 3 Atome enthält.

Muß man nicht danach voraussetzen, daß es überhaupt keine Grenze für die Größe der Moleküle, die durch Vereinigung von Atomen entstanden sind, gibt, daß alle diesen Gesetzen folgen? Muß man nicht annehmen, daß selbst schon sichtbare Teilchen denselben noch genau gehorchen, derart, daß ein Körnchen, welches in Brownscher Bewegung sich befindet, genau denselben Wert wie ein gewöhnliches Molekül hat, was die Wirkung seiner Stöße auf eine Wand, die es nicht durchläßt, betrifft? Kurz, muß man nicht annehmen, daß die Gesetze der vollkommenen Gase noch auf Emulsionen, welche aus sichtbaren Teilchen bestehen, anwendbar sind?

In diesem Sinne habe ich nach einem experimentum crucis gesucht, welches als feste experimentelle Grundlage zur Widerlegung oder Bestätigung der kinetischen Theorie dienen könnte. Ich beschreibe im folgenden den mir am einfachsten erscheinenden Versuch.

54. Die Verteilung des Gleichgewichtes in einer senkrechten Gassäule. — Jeder weiß, daß die Luft auf Gebirgen dünner als in Meereshöhe ist, und daß ganz allgemein eine senkrechte Gassäule unter ihrem eigenen Gewichte zusammengedrückt wird. Das Gesetz der Ab-

nahme des Gasdruckes mit der Höhe ist von Laplace entwickelt worden (zum Zwecke der Berechnung der Höhe aus den Angaben des Barometers).

Um dieses Gesetz abzuleiten, wollen wir uns eine dünne, horizontale zylindrische Schicht vorstellen, welche als Basis die Flächeneinheit und die Höhe h besitzt. Auf die beiden Oberflächen der Schicht sollen die ein wenig voneinander verschiedenen Drucke p und p' wirken. Es wird nun nichts an dem Zustande dieser Schicht geändert, wenn man sie zwischen zwei Kolben einschließt, die durch diese Drucke gerade in ihrer Lage gehalten werden. Deren Differenz p—p' muß aber der Schwerkraft gm das Gleichgewicht halten, die an der Basis der Schicht auf die Masse m derselben wirkt. Diese Masse verhält sich übrigens zum Grammol M des Gases wie ihr Volumen $1 \times h$ zu dem Volumen v des Grammols unter demselben mittleren Drucke, so daß

$$p - p' = g \frac{M}{v} h.$$

Da der mittlere Druck nur sehr wenig von p verschieden ist, so kann man (nach der Gleichung für vollkommene Gase) v durch $\frac{RT}{p}$ ersetzen und schreiben:

$$p - p' = \frac{Mgh}{RT} p$$

oder

$$p' = p \left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right)$$

Man sieht, daß das Verhältnis der auf den beiden Oberflächen der Schicht lastenden Drucke immer dasselbe ist, in welcher Höhe sich auch die Schicht befindet, wenn man einmal die Dicke h der Schicht festgelegt hat. Es fällt z. B. in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur der Druck jedesmal um denselben Betrag, wenn man auf einer Treppe eine Stufe höher steigt (und zwar um $^1/_{40000}$, wenn die Stufe 20 cm hoch ist.) Wenn p_0 den Druck bedeutet, der am untersten Ende der Treppe herrscht, so beträgt er auf der ersten Stufe $p_0 \left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right)$, er hat auf der zweiten Stufe um denselben Betrag abgenommen, ist also gleich $p_0 \left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right)^2$ und er hat auf der hundertsten Stufe den Wert $p_0 \left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right)^{100}$ usf.[1])

---

[1]) Wenn die Treppe q Stufen hat, so ist das Verhältnis $\frac{p}{p_0}$ der Drucke auf dem obersten und dem untersten Absatze:

$$\frac{p}{p_0} = \left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right)^q.$$

Die Rechnung wird einfacher, wenn man die Logarithmen der beiden Gliede nimmt; man erhält dann (in Logarithmen mit der Basis 10) nach einer einfachen Umformung:

$$2{,}3 \log \frac{p_0}{p} = \frac{MgH}{RT},$$

wenn man mit H die Entfernung der beiden äußersten Niveaus bezeichnet unter der Voraussetzung, daß man diese sich in eine sehr große Zahl q von Stufen der Höhe h geteilt denkt.

Dabei kommt es nicht darauf an, auf welcher Höhe unsere Treppe beginnt. Ebenso wie es einleuchtend ist, daß die Druckabnahme, wenn man sich von demselben Niveau auf dieselbe Höhe erhebt, nicht von der Anzahl der Stufen abhängig ist, in die man diese Höhe einteilt, ebenso erkennt man, daß der Druck stets in demselben Verhältnisse abnehmen muß, wenn man sich um die Höhe H erhebt, ganz gleichgültig, von welcher Höhenlage man ausgeht. In Luft (von gewöhnlicher Temperatur) findet man so, daß der Druck jedesmal um die Hälfte sinkt, wenn man sich um 6 Kilometer erhebt. (In reinem Sauerstoff würden bei 0^0 5 Kilometer genügen.)

Es versteht sich von selbst, daß man das Verhältnis der Drucke $\frac{p_0}{p}$ durch das Verhältnis der Anzahl der Moleküle $\frac{n_0}{n}$ in zwei in Betracht gezogenen Höhenlagen ersetzen kann, da der Druck der Dichte und auch der Anzahl Moleküle in der Volumeneinheit proportional ist.

Aber die Größe der Erhebung, welche eine bestimmte Druckabnahme zur Folge hat, hängt von der Natur des Gases ab. Man entnimmt tatsächlich der Formel, daß das Druckverhältnis sich nicht ändert, wenn das Produkt Mh dasselbe bleibt. Mit anderen Worten, wenn das Grammol des zweiten Gases nur den 16. Teil desjenigen des ersten wiegt, so ist die zur Erreichung derselben Verdünnung nötige Erhebung im zweiten Gase 16 mal so groß. Wenn man sich in Sauerstoff von 0^0 5 km erheben muß, damit die Dichte auf die Hälfte sinkt, müßte man in Wasserstoff von 0^0 sich 16 mal so hoch, d. i. 80 km, erheben, um dasselbe Resultat zu erzielen.

Ich habe umstehend drei vertikale Zylinder von riesigen Dimensionen gezeichnet (der größte ist 300 km hoch), in denen eine gleiche Anzahl von Wasserstoff-, Helium- und Sauerstoffmolekülen enthalten sein soll. Nimmt man an, daß die Temperatur überall gleich ist, so würden sich die Moleküle nach der Zeichnung des Diagramms verteilen, d. h. umsomehr nach dem Boden zusammendrängen, je schwerer sie sind.

55. Ausdehnung des Gesetzes auf Emulsionen. — Man erkennt, das man die vorstehenden Ueberlegungen auch auf die Emulsionen ausdehnen kann, vorausgesetzt, daß diese den Gasgesetzen folgen. Die Teilchen der Emulsionen müssen dabei ebenso untereinander von gleicher Größe wie die Gasmoleküle sein. Die Kolben, die wir uns zur Entwickelung der Gleichung vorgestellt hatten, müssen hier „halbdurchlässig" sein, d. h. die Teilchen zurückhalten, aber das Wasser durchlassen. Wir wollen annehmen, daß das „Grammol" der Teilchen Nm sei, N ist die Avogadrosche Zahl und m die Masse eines Teilchens. Endlich ist die Kraft, die durch die Schwere auf jedes Teilchen ausgeübt wird, nicht gleich dem Gewichte gm des

Teilchens, sondern nur sein **wirksames Gewicht**, d. h. der Überschuß dieses Gewichtes über den Druck, der von der umgebenden Flüssigkeit auf das Teilchen ausgeübt wird und gleich $m \frac{d}{D} \cdot g$ ist, wenn D die Dichte der Materie, aus der das Teilchen besteht, und d die der Flüssigkeit ist. Eine kleine Erhebung h wird dann die Anzahl der Teilchen von n zu n' verändern nach der Gleichung:

$$\frac{n'}{n} = 1 - \frac{RT}{N} m \left(1 - \frac{d}{D}\right) g\, h,$$

woraus sich unmittelbar wie bei den Gasen[1]) die irgendeiner Erhebung H

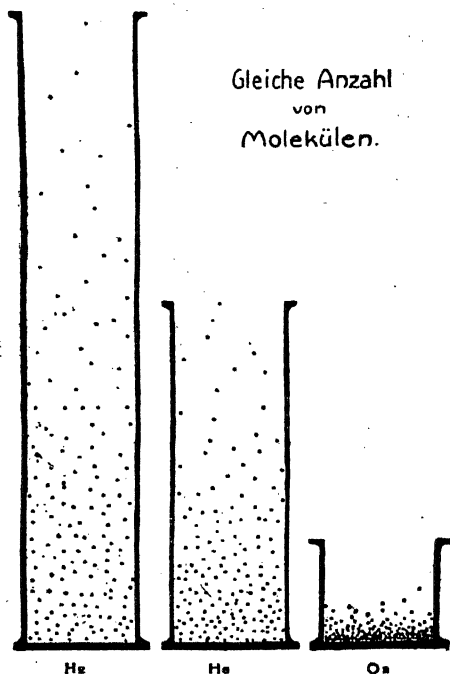



Fig. 3

entsprechende Verdünnung ergibt. H kann man wieder als eine Stufenleiter mit q Stufen von der Höhe h betrachten.

[1]) Ebenso wie bei den Gassäulen kann man die Rechnung vereinfachen, wenn man den Logarithmus der Gleichung nimmt. Dann erhält man folgende Gleichung für die Verteilung der Teilchen

$$2{,}3 \log \frac{n_0}{n} = \frac{N}{RT} m \left(1 - \frac{d}{D}\right) g H$$

oder, wenn man vorzieht, das Volumen V der Teilchen einzusetzen,

$$2{,}3 \log \frac{n_0}{n} = \frac{N}{RT} V\, (D - d)\; g H.$$

So müssen, wenn einmal das Gleichgewicht erreicht ist, gleiche Erhebungen auch gleichen Verdünnungen entsprechen, da sich die Wirkung der Schwere, die die Teilchen nach dem Boden zieht, und die Brownsche Bewegung, die sie fortwährend wieder aufrührt, die Wage halten. Aber man braucht sich nur $^1/_{20}$ mm zu erheben, d. h. nur den hundertmillionten Teil von dem Höhenunterschiede in Sauerstoff, um auf die Hälfte des Gehaltes an Teilchen zu kommen. Daraus muß man schließen, daß das wirksame Gewicht jedes Teilchens 100000000 mal so groß ist als das eines Sauerstoffmoleküls. Dieses Teilchengewicht, welches noch meßbar ist, bildet den Übergang zwischen Massen, die unseren Meßwerkzeugen zugänglich sind, und denen der Moleküle.

56. Herstellung einer geeigneten Emulsion. — Ich habe einige erfolglose Versuche mit den gewöhnlich zu Untersuchungen verwendeten kolloiden Lösungen (Schwefelarsen, Eisenoxyd usw.) gemacht. Im Gegensatz hierzu waren die Emulsionen, die man mit zwei Harzen, dem Gummigutt und dem Mastix erhält, durchaus brauchbar.

Das Gummigutt (welches durch Austrocknung eines vegetabilischen Milchsaftes entsteht) löst sich, wenn man es wie ein Stück Seife unter Wasser zwischen den Händen reibt, nach und nach zu einer schönen, lebhaft gelben Emulsion auf, in welcher man unter dem Mikroskop ein Gewimmel von kugelförmigen Teilchen verschiedener Größe entdeckt. Man kann auch, anstatt die natürlichen Körnchen anzuwenden, das Gummigutt mit Alkohol behandeln, welcher nur die gelbe Substanz löst ($^4/_5$ des Gewichtes des rohen Harzes). Diese alkoholische Lösung, welche einer Bichromatlösung ähnelt, verwandelt sich sofort, wenn man sie mit viel Wasser verdünnt, in eine gelbe Emulsion, die aus Teilchen besteht, welche mit den natürlichen Kügelchen identisch zu sein scheinen.

Diese Fällung einer alkoholischen Lösung durch Wasser vollzieht sich bei allen Harzen, aber oft bestehen die Teilchen aus einer zähen Paste und kleben aneinander an. Unter zehn anderen zu dem Versuche herangezogenen Harzen scheint mir der Mastix noch der einzig brauchbare zu sein. Dieses Harz (welches keine natürlichen Körnchen erzeugt) gibt bei der Behandlung mit Alkohol eine Lösung, die bei Wasserzusatz sich in eine weiße, milchähnliche Emulsion verwandelt, in welcher kugelförmige, aus einer durchsichtigen, ungefärbten, glasähnlichen Masse bestehende Teilchen wimmeln.

57. Fraktionierte Zentrifugierung. — Hat man die Emulsion dargestellt, so zentrifugiert man sie energisch (in derselben Weise, wie man verfährt, um die roten Blutkörperchen von dem Blutserum zu trennen). Die Kügelchen vereinigen sich zu einem dicken Schlamm, über welchem

sich eine trübe Flüssigkeit befindet, die man abgießt. Diesen Schlamm nimmt man mit destilliertem Wasser auf, welches die Teilchen wieder in Suspension bringt und wiederholt diese Operation, bis die zwischen den Teilchen befindliche Flüssigkeit aus praktisch reinem Wasser besteht.

Die so gereinigte Emulsion enthält Teilchen von sehr verschiedenen Größen; wir müssen aber eine gleichmäßige Emulsion (mit gleich großen Teilchen) darstellen.

Das Verfahren, welches ich zu dem Zwecke angewendet habe, kann man mit der fraktionierten Destillation vergleichen. Ebenso wie bei der Destillation die zuerst verdampften Anteile reicher an flüchtigen Bestandteilen sind, sind die bei der Zentrifugierung einer reinen Emulsion (bestehend aus Teilchen gleicher Art) zuerst abgesetzten Schichten die an großen Teilen reichsten. Man hat somit ein Mittel, die Teilchen nach ihrer Größe voneinander zu trennen. Die Ausführung des Versuches kann man sich so leicht vorstellen, daß wir uns mit seiner Beschreibung nicht aufzuhalten brauchen. Ich habe Umdrehungsgeschwindigkeiten von der Größenordnung von 2500 Touren in der Minute angewendet, welche in 15 cm Entfernung von der Achse eine Zentrifugalkraft, die 1000 mal so groß als die Schwerkraft ist, erzeugen. Es ist kaum nötig, zu erwähnen, daß eine gute Trennung, wie alle Arten von Fraktionierungen, lange Zeit erfordert. Bei meinen Versuchen habe ich 1 kg Gummigutt höchst sorgfältig behandelt, um schließlich nach mehreren Monaten eine Fraktion zu erhalten, welche einige Dezigramme von Teilchen enthielt, deren Durchmesser genau gleich und von der gewünschten Größe war.

58. Dichte des die Teilchen bildenden Stoffes. — Diese Dichte habe ich nach drei verschiedenen Methoden bestimmt:

a) Nach der Pyknometermethode, wie bei einem gewöhnlichen, unlöslichen Pulver: man mißt die Massen Wasser und Emulsion, die dasselbe Pyknometer füllen und bestimmt dann die Masse des in der Emulsion suspendierten Harzes durch Erwärmung in einem Trockenschrank. Diese Trocknung bei 110° ergibt eine zähe Flüssigkeit, welche in dem Trockenschranke nicht mehr an Gewicht verliert und bei gewöhnlicher Temperatur zu einem durchsichtigen Glase erstarrt.

b) Durch Messung der Dichte dieses Glases, welches wahrscheinlich identisch mit dem ist, aus welchem die Teilchen bestehen. Man erhält diesen Wert am leichtesten, wenn man einige Bruchstücke desselben in Wasser bringt, und zu denselben nach und nach so lange Bromkalium zusetzt, bis die Bruchstücke suspendiert bleiben, also in der Lösung weder aufsteigen noch untersinken. Dann mißt man die Dichte der Lösung

c) Indem man zur Emulsion selbst solange Bromkalium zusetzt, bis auch bei energischer Zentrifugierung die Teilchen weder sich absetzen, noch an die Oberfläche steigen, und dann die Dichte der so erhaltenen Flüssigkeit mißt.

Die drei Methoden geben übereinstimmende Werte, z. B. für dieselbe Teilchensorte des Gummigutts die Zahlen 1,1942 bezw. 1,194 bezw. 1,195.

59. Volumen der Teilchen. — Hier kann man noch mehr als bei der Bestimmung der Dichte wegen der äußersten Kleinheit der Teilchen

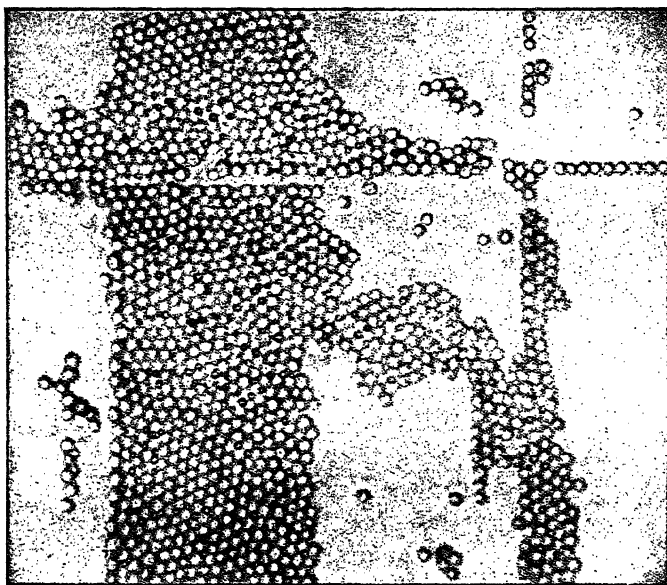



Fig. 4

nur zu solchen Resultaten Vertrauen haben, die nach mehreren verschiedenen Methoden erhalten worden sind. Ich habe drei Verfahren angewendet.

a) Direkte Messung des Radius im durchfallenden Lichte. Wenn man die Messung an einzelnen Teilchen vornehmen würde, könnte man große Irrtümer begehen (wegen der Vergrößerung durch Zerstreuung der Bilder von kleinen Objekten). Diese Fehlerquelle wird durch Messung der Länge einer Reihe von Teilchen in bekannter Zahl sehr vermindert. Zu dem Zwecke habe ich ein Tröpfchen einer sehr verdünnten Emulsion auf dem Objektträger des Mikroskops ohne Deckgläschen eindunsten lassen. Wenn die Verdunstung beinahe beendet ist, sieht man, wie die Teilchen

infolge der Kapillarkräfte sich vorwärts bewegen und an gewissen Stellen in einer Einzelschicht in ziemlich regelmäßiger Ordnung ansammeln, ähnlich wie die Kugeln in einer horizontalen Schicht eines Kugelhaufens angeordnet sind.

Man kann, wie man aus umstehender Figur ersieht, auszählen, entweder wieviel Teilchen in einer Reihe, deren Länge man mißt, enthalten sind, oder wieviel Teilchen eine Oberfläche von bestimmter Größe regelmäßig und dicht aneinandergedrängt bedecken[1]).

Zu gleicher Zeit erhält man eine Kontrolle, ob alle Teilchen, die man durch Zentrifugieren ausgesondert hat, gleich groß sind. Das Verfahren gibt vielleicht ein wenig zu große Zahlen (da die Reihen nicht ganz vollkommen sind), aber es ist so direkt, daß es keine großen Fehler mit sich bringen kann.

b) Direkte Wägung der Teilchen. — Im Verlaufe anderer Untersuchungen habe ich bemerkt, daß die Teilchen in einer schwach sauren Umgebung ($^1/_{100}$ normal) an den Glaswänden anhaften, ohne untereinander zu agglutinieren. In beträchtlicher Entfernung von der Wand hat sich die Brownsche Bewegung nicht geändert. Aber sobald die Zufälligkeiten der Bewegung ein Teilchen an eine Wand bringen, wird dieses Teilchen unbeweglich, und nach einigen Stunden sind alle Teilchen eines mikroskopischen Präparates von bekannter Dicke (Entfernung des Objektträgers vom Deckglas) fixiert. Man kann dann alle diejenigen bequem zählen, welche sich auf den beiden Basen eines willkürlich gewählten Zylinders befinden (die Oberfläche der Basis mißt man im durchfallenden Lichte). Diese Zählung wiederholt man für verschiedene Stellen des Präparates. Wenn man so mehrere Tausend Teilchen gezählt hat, so erfährt man den Gehalt des aus einer gegebenen Emulsion sofort nach deren Herstellung entnommenen Tröpfchens an Teilchen. Wenn der Gehalt der Emulsion bestimmt wurde (durch Verdunstung im Trockenschranke), so kann man nach einer einfachen Rechnung die Masse oder das Volumen eines Teilchens finden.

c) Anwendung des Stokesschen Gesetzes. — Wir wollen uns vorstellen, daß man eine lange vertikale Säule der bereits untersuchten Emulsion mit gleichförmigen Teilchen bei konstanter Temperatur sich selbst überläßt. Wir wollen weiter annehmen, daß man noch so weit von der Gleichgewichtsverteilung entfernt ist, daß die Teilchen der oberen

[1]) An meiner besten Emulsion habe ich nach der ersten Methode (aus 50 Reihen von 6—7 Teilchen) für den Radius den Wert 0,373 μ und nach der zweiten (aus ungefähr 2000 Teilchen, die eine Fläche von 10^{-5} qcm bedeckten) den Wert 0,369 μ gefunden.

Flüssigkeitsschichten wie die Nebeltröpfchen fallen, ohne daß man praktisch sich um die Stauung zu bekümmern hat, die durch die Anhäufung der Teilchen in den unteren Schichten bedingt ist. Die Flüssigkeit wird sich also fortschreitend in ihrem oberen Teil klären. Das kann man leicht an der in einer vertikalen kapillaren Röhre befindlichen Emulsion feststellen, wenn die Röhre in einen Thermostaten eingesetzt worden war. Die Oberfläche des fallenden Nebels ist niemals sehr scharf; denn die Teilchen können infolge der Zufälligkeiten ihrer Bewegung nicht alle um dieselbe Höhe fallen; indessen kann man, wenn man sich die „Mitte" der Durchgangszone bezeichnet, ungefähr auf $^1/_{50}$ seines Betrages den mittleren Wert dieser Fallhöhe (ihre Größenordnung ist einige Millimeter pro Tag) und folglich auch die mittlere Geschwindigkeit dieses Falles ermitteln.

Andererseits stellte Stokes fest (und der Versuch hat das für den Fall bestätigt, daß der Durchmesser der Kugel direkt meßbar ist, z. B. 1 mm beträgt), daß der Reibungswiderstand, welcher sich in einem Medium von der Viskosität z der Bewegung einer Kugel von dem Radius a und der Geschwindigkeit v entgegenstellt, den Wert $6\pi zav$ hat. Mithin erhält man, wenn die Kugel mit gleichförmiger Bewegung unter dem alleinigen Einflusse ihres wirksamen Gewichtes fällt, die Gleichung:

$$6\pi zav = \frac{4}{3}\pi a^3 (D-d)\ g.$$

Wendet man diese Gleichung auf den Fall des Nebels, den die Teilchen einer Emulsion bilden, an, so hat man abermals ein Mittel, den Radius dieser Teilchen (und zwar mit der doppelten Genauigkeit der für die Geschwindigkeit des Falles geltenden) zu berechnen.

Die drei Methoden liefern übereinstimmende Werte, wie die nachstehende Tabelle zeigt, in der die Zahlen derselben Horizontalreihe die Werte in Mikron bezeichnen, welche diese Methoden für die Teilchen ein und derselben Emulsion ergeben.

Bestimmung des Radius durch

	Direkte Messung	Wägung.	Fallgeschwindigkeit
I.	0,50		0,49
II.	0,46	0,46	0,45
III.	**0,371**	**0,3667**	**0,3675**
IV.		0,212	0,213
V.		0,14	0,15

Man erhält so Übereinstimmung bis in die Nähe ultramikroskopischer Größen. Die Messungen, die sich auf die Emulsionen III und IV beziehen, die mit besonderer Sorgfalt ausgeführt worden waren, zeigen Abweichungen,

die noch nicht 1% erreichen. Jeder der Radien von 0,3667 und 0,212 μ ist durch Auszählung von ungefähr 10000 Teilchen erhalten worden.

60. Geltungsbereich des Stokesschen Gesetzes. — Beiläufig beheben diese Untersuchungen die Zweifel, die man gerade über die Ausdehnung des Stokesschen Gesetzes auf die Geschwindigkeit des Falles von Nebelteilchen geäußert hatte (J. Duclaux). Das Stokessche Gesetz führt die wahre Geschwindigkeit einer Kugel im Verhältnis zur Umgebung ein, während wir es hier auf eine mittlere Geschwindigkeit angewendet haben, die in keinem Verhältnisse zu den wahren, unverhältnismäßig viel größeren und fortwährend schwankenden Geschwindigkeiten der Teilchen steht.

Man kann indessen nach den vorhin beschriebenen Übereinstimmungen nicht mehr im Zweifel sein, daß diese Ausdehnung trotz der Brownschen Bewegung erlaubt ist. Diese Untersuchungen gelten aber nur für die Flüssigkeiten[1]). Für die Gase läßt sich das Stokessche Gesetz, wie ich später noch näher auszuführen haben werde, nicht mehr anwenden, nicht etwa wegen der Bewegung der Teilchen, sondern weil diese Teilchen der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Moleküle des Mediums nahekommen.

61. Vorrichtung zur Beobachtung einer Emulsion. — Man kann die von mir verwendeten Emulsionen nun nicht nur in einer Schicht von mehreren Zentimetern oder selbst mehreren Millimetern, sondern auch in Schichten, deren Höhe geringer als 0,1 mm ist, studieren. Ich habe natürlich diese Untersuchung unter dem Mikroskop durchgeführt. Ein Tröpfchen der Emulsion wird in eine planparallele Küvette (z. B. eine Zeißsche 0,1 mm tiefe Zelle zur Zählung der Blutkörperchen) gebracht und durch ein Deckglas, welches die Küvette verschließt, plattgedrückt. (Das Deckglas wird an den Rändern mit Paraffin bestrichen, um Verdunstung zu vermeiden.) Man kann, wie die Figur zeigt, die ganze Vorrichtung vertikal stellen, in-

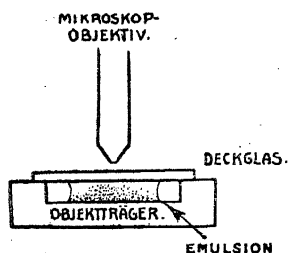



Fig. 5.

1) Außerdem ist es nötig (Smoluchowski), daß der Nebel, welcher sich bis zu den Seitenwänden der Fallröhre erstreckt (wie es bei der von uns verwendeten Kapillarröhre zutrifft), nicht etwa als Ganzes herabsinkt (mit gleichzeitiger Stauung der Flüssigkeit an den Seitenwänden), wie es dieser Nebel in der Atmosphäre tut.

dem man das Mikroskop horizontal richtet: man erhält auf diese Weise eine Gesamtansicht der Verteilung der Emulsion nach der Höhe. Ich habe so einige Beobachtungen, aber bisher noch keine Messung gemacht. Figur 6 gibt eine Photographie wieder, welche von Constantin in meinem Laboratorium nach dieser Anordnung aufgenommen worden ist.

Fig. 6.

Man kann auch die Vorrichtung horizontal stellen, wobei das Mikroskop senkrecht gerichtet ist. Das angewendete sehr stark vergrößernde Objektiv besitzt eine geringe Bildtiefe, und man sieht bei einer Stellung nur die Teilchen einer sehr dünnen horizontalen Schicht scharf, deren Dicke die Größenordnung von 1 μ besitzt. Wenn man das Mikroskop hebt oder senkt, so sieht man die Teilchen einer anderen Schicht.

Fig. 7

Wendet man nun die eine oder die andere Form der Beobachtung an, so erkennt man, daß die Verteilung der Teilchen zunächst nach der Erschütterung, mit der notwendigerweise die Herrichtung des Präparates begleitet ist, beinahe gleichmäßig ist, daß die Verteilung sich aber schnell ändert, indem die unteren Schichten reicher an Teilchen als die oberen werden, daß diese Anreicherung sich immer mehr verlangsamt, und daß schließlich ein stationärer Zustand eintritt, in welchem die Konzentration mit der Höhe abnimmt. Figur 7 ist erhalten worden durch Aneinanderreihung der Zeichnungen, welche die Verteilung der Teilchen einer bestimmten Emulsion in einem gegebenen Augenblicke in fünf gleich weit voneinander entfernten Niveaus darstellen. Die Analogie der Figuren 6 und 7 mit Figur 3, welche die Verteilung der Moleküle eines Gases darstellt, ist augenscheinlich.

Es bleibt nun noch übrig, genaue Messungen auszuführen. Wir haben schon den Radius a des Teilchens und seine scheinbare Dichte D-d, also die Differenz zwischen der Dichte D des Teilchens und der bequem zu messenden Dichte d des Wassers oder der zwischen den

Teilchen befindlichen Flüssigkeit ermittelt. Die senkrechte Entfernung H zweier nacheinander eingestellter Schnitte ergibt sich durch Multiplikation der vertikalen Verschiebung H' des Mikroskops[1]) mit dem Brechungsverhältnisse der Medien, welche das Deckglas voneinander trennt[2]). Wir müssen aber nun noch das Verhältnis $\frac{n_0}{n}$ der Konzentrationen an Teilchen der Emulsion in zwei verschiedenen Höhenlagen bestimmen.

62. Zählung der Teilchen. — Dieses Verhältnis $\frac{n_0}{n}$ ist augenscheinlich gleich dem mittleren Verhältnis der Anzahl von Teilchen, welche man in zwei untersuchten Höhenlagen im Mikroskope sieht. Die Zählung scheint aber auf den ersten Blick schwierig zu sein: es handelt sich nicht um feststehende Objekte, und wenn man einige hundert Teilchen wahrnimmt, die sich im verschiedensten Sinne bewegen, von denen noch dazu fortwährend welche verschwinden, während andere in demselben Augenblicke erscheinen, so ist man nicht imstande, auch nur annähernd ihre Zahl zu bestimmen.

Das Einfachste ist es sicherlich, falls man es vermag, Momentphotographien der untersuchten Schicht aufzunehmen und dann in Ruhe auf den Drucken die Zahl der hellen Bilder der Teilchen zu bestimmen. Es ist aber in Anbetracht der nötigen Vergrößerung und der geringen Zeit der Exposition eine sehr intensive Beleuchtung nötig. Ich habe von den Teilchen, die kleiner als 0,5 μ waren, nie gute Bilder erhalten können.

Ich verkleinerte deshalb das Gesichtsfeld dadurch, daß ich in die Brennebene des Okulars eine Blende einschaltete, die aus einem kreisförmigen Stück Flittergold bestand, in welches mit einer Nadel ein sehr kleines Loch gestochen worden war. Das Gesichtsfeld wird auf diese Weise sehr stark eingeschränkt und das Auge kann mit einem Male die genaue Zahl der Teilchen erfassen, welche es im gegebenen Augenblicke sieht. Hierzu genügt es, daß die Zahl kleiner als 5 oder 6 ist. Bringt man dann noch eine Abblendevorrichtung in den Gang der Strahlen an, die das Präparat beleuchten, so kann man dieselbe in regelmäßigen Zwischenräumen entfernen und für jede Beobachtung die gefundenen Teilchenzahlen notieren. Man findet so z. B. die Zahlen:

2, 2, 0, 3, 2, 2, 5, 3, 1, 2, ...

Macht man den Versuch in einer anderen Höhenlage, so wird man ebenso eine Zahlenfolge wie die folgende erhalten:

[1]) H' wurde direkt auf der geteilten Trommel der Mikrometerschraube des angewendeten Zeißschen Mikroskops abgelesen.

[2]) Am häufigsten untersuchte ich wässrige Emulsionen mit einem Objektiv mit Wasserimmersion. In diesem Falle ist H einfach gleich H'.

2, 1, 0, 0, 1, 1, 3, 1, 0, 0, ...

Man wird einsehen, daß z. B. 200 Ablesungen dieser Art infolge der Unregelmäßigkeit der Brownschen Bewegung eine Momentphotographie, die ein 200 mal so großes Gesichtsfeld umfassen würde, vollkommen ersetzt[1]).

63. Statistisches Gleichgewicht einer Säule der Emulsion. — Hiernach ist es ein Leichtes, mit größter Genauigkeit festzustellen, daß die Verteilung der Teilchen schließlich einen stationären Zustand erreicht. Es genügt, von Stunde zu Stunde das Verhältnis $\frac{n_0}{n}$ der Konzentrationen in zwei bestimmten Höhenlagen zu ermitteln. Dieses Verhältnis, welches zunächst nahe gleich 1 ist, vergrößert sich und strebt einem Grenzwerte zu. Bei einer Gesamthöhe der Flüssigkeitssäule von 0,1 mm und für den Fall, daß die zwischen den Teilchen befindliche Flüssigkeit Wasser ist, wird die endgültige Verteilung praktisch nach einer Stunde erreicht (ich habe im speziellen genau dieselben Verhältnisse $\frac{n_0}{n}$ nach 3 Stunden und 15 Tagen gefunden).

Die endgültige Verteilung ist die Verteilung nach einem reversiblen Gleichgewicht; denn wenn man über die Gleichgewichtsverteilung hinausgeht, so stellt sie sich doch von selbst wieder ein. Ein Mittel, über dieselbe hinauszugehen (also zuviel Teichen in den unteren Schichten anzuhäufen), besteht in Abkühlung der Emulsion. Hierdurch wird eine Anreicherung der unteren Schichten an Teilchen bewirkt (ich beschäftige mich gerade jetzt mit dieser Erscheinung). Wenn man dann das System wieder auf seine ursprüngliche Temperatur bringt, so kehrt die Verteilung wieder auf den alten Zustand zurück.

64. Gesetz der Konzentrationsabnahme. — Ich habe nun geprüft, ob diese Verteilung ebenso wie die in einer Gassäule derart ist, daß gleiche Erhebungen auch gleiche Konzentrationsverminderungen zur Folge haben, so daß die Konzentration in geometrischer Reihe abnimmt.

Eine sehr sorgfältige Versuchsreihe wurde mit Gummigutteilchen mit dem Radius 0,212 μ (nach der Methode des reduzierten Gesichtsfeldes) durchgeführt. An einer 100 μ tiefen Küvette wurden in vier gleichweit voneinander entfernten horizontalen Ebenen mit den Höhenlagen

5 μ, 35 μ, 65 μ, 95 μ

[1]) Bei beiden Methoden besteht eine Unsicherheit um einige Teilchen, die nicht scharf erscheinen, sich aber doch schwach erkennen lassen. Aber diese Unsicherheit ändert in demselben Verhältnisse n_0 und n. Z. B. haben zwei verschiedene Beobachter, welche $\frac{n_0}{n}$ durch Aufzeichnung der Teilchenzahlen im beschränkten Gesichtsfeld bestimmten, die Werte 10,04 und 10,16 gefunden.

aufeinanderfolgende Messungen gemacht. Dieselben haben für diese Höhenlagen durch Auszählung von 13000 Teilen Konzentrationen ergeben, die den Zahlen

100; 47; 22,6; 12

proportional waren. Diese sind aber genau gleich den Zahlen

100; 48; 23; 11,1,

welche eine geometrische Reihe bilden.

Eine andere Untersuchungsreihe wurde mit größeren Mastixteilchen (mit dem Radius 0,52 μ) ausgeführt. Die Photographien, die von vier gleichweit voneinander, und zwar 6 μ, entfernten Schnitten aufgenommen wurden, haben bzw.

1880; 940; 530 und 305

Teilchenbilder gezeigt, während die wenig von diesen verschiedenen Zahlen,

1880; 995; 528 und 280

in geometrischer Reihe abnehmen.

In diesem letzten Falle ist die Konzentration in einer Höhe von 96 μ nur $^1/_{60\,000}$ von der auf dem Boden des Gefäßes. Man bemerkt also im stationären Zustande fast niemals Teilchen in den obersten Schichten solcher Präparate.

Es könnten noch andere Versuchsreihen angeführt werden. Kurz, das vorausgesetzte Verdünnungsgesetz wird mit Sicherheit erfüllt. Aber führt es denn zu Zahlen für die Molekulargrößen, wie wir sie erwarten?

65. Entscheidende Probe. — Wir wollen uns z. B. Teilchen von einer Beschaffenheit vorstellen, daß eine Erhebung von 6 μ genügt, um die Konzentration auf den halben Wert sinken zu lassen. Um dieselbe Verdünnung in Luft zu erhalten, ist es, wie wir gesehen haben, nötig, einen eine Milliarde mal so großen Sprung von 6 km zu machen. Wenn unsere Theorie richtig ist, so muß das Gewicht eines Luftmoleküls $1 \,.\, 10^{-9}$ von dem eines unserer Teilchen in Wasser betragen. Das Gewicht des Wasserstoffatoms wird man auf demselben Wege erhalten können. Das ganze Interesse der Frage richtet sich jetzt darauf, zu erfahren, ob wir hiermit dieselben Zahlen wiederfinden werden, zu denen uns die kinetische Theorie geführt hat[1]).

Natürlich war ich freudig überrascht, als ich gleich beim ersten Versuche tatsächlich die Zahlen, die nach der kinetischen Theorie zu erwarten waren, auf einem so grundverschiedenen Wege wiederfand. Ich

[1]) Die Rechnung wird vereinfacht, wenn man die in der Fußnote zu Nr. 55 gegebene Gleichung verwendet.

habe übrigens die Versuchsbedingungen häufig geändert. So schwankte das Volumen meiner Teilchen zwischen Grenzen, die im Verhältnis von 1 : 50 standen. Dann habe ich auch die Natur der Teilchen geändert; einmal habe ich mit Mastix (mit Hilfe von Dabrowski), dann mit Gummigutt gearbeitet. Ferner habe ich die suspendierende Flüssigkeit geändert (wobei ich mich der Unterstützung von Niels Bjerrum zu erfreuen hatte), indem ich Gummigutteilchen in einer wässrigen Glyzerinlösung 12 : 100, welche 125 mal so zähe als Wasser ist[1]), untersuchte. Weiter habe ich die scheinbare Dichte der Teilchen geändert. Sie schwankte in Wasser vom einfachen bis zum fünffachen Werte und wurde in Glyzerin sogar negativ (in diesem Falle ändert die Wirkung der Schwere ihr Vorzeichen, und die Teilchen häufen sich in den höheren Schichten der Emulsion an). Endlich hat Bruhat unter meiner Leitung den Einfluß der Temperatur studiert, indem er die Teilchen nacheinander in überschmolzenem Wasser (—9°) und dann in heißem Wasser (60°) beobachtete; hier war die Viskosität also nur halb so groß als in Wasser von 20°, so daß dieselbe im ganzen im Verhältnisse von 1 : 250 schwankte.

Trotz aller dieser Änderungen blieb der für die Avogadrosche Zahl gefundene Wert genau konstant, da er unregelmäßig zwischen den Zahlen $65 . 10^{22}$ und $72 . 10^{22}$ schwankte. Selbst, wenn man keinen anderen Hinweis auf die Molekulargrößen hätte, würde dieser Umstand die so anschaulichen Hypothesen, die uns bisher geleitet haben, rechtfertigen, und man würde ohne Zweifel die Werte, die er uns für die Massen der Moleküle und Atome liefert, als sehr wahrscheinlich annehmen.

Aber weiter stimmt die gefundene Zahl auch mit der überein ($60 . 10^{22}$), welche die kinetische Theorie ergeben hatte, um von der Viskosität der Gase Rechenschaft zu geben. Diese endgültige Übereinstimmung läßt keinen Zweifel über den Ursprung der Brownschen Bewegung. Um zu verstehen, warum sie so schlagend ist, muß man bedenken, daß man sicher vor Anstellung dieser Versuche nicht zu behaupten gewagt hätte, daß der Konzentrationsabfall in Anbetracht der geringen Höhe von einigen Mikron nicht zu vernachlässigen

[1]) Die Brownsche Bewegung ist hier zwar sehr verlangsamt, bleibt aber doch bemerkbar: es waren einige Tage nötig, um die stationäre Verteilung zu erreichen. Ich wollte zwar auch die Verteilung in einem noch zäheren Medium studieren, als ich aber weniger als 5% Wasser zu meinem (sehr schwach sauren) Glyzerin zufügte, klebten die Teilchen an den Wänden fest, und es konnte keine stationäre Verteilung mehr beobachtet werden. Später habe ich mich dieses Umstandes bedient, um die Gasgesetze auf solche zähe Emulsion auszudehnen (Nr. 78).

sei. Das würde für N einen unendlich kleinen Wert ergeben haben. Oder man hätte im Gegenteil sich nicht zu der noch weitergehenden Behauptung zu versteigen gewagt, daß alle Teilchen sich schließlich nicht in unmittelbarer Nähe des Bodens ansammeln würden. Das hätte zu einem unendlich großen Werte von N geführt. Niemand wird auf den Gedanken kommen, daß man in dem von vornherein möglichen, unendlich großen Intervalle durch Zufall zu Zahlen kommen könnte, die so nahe den vorausgesehenen liegen, und dies bei jeder Emulsion unter den verschiedensten Versuchsbedingungen.

Es wird also direkt schwierig, die objektive Realität der Moleküle zu leugnen. Gleichzeitig ist die Molekularbewegung für uns sichtbar geworden. Die Brownsche Bewegung ist ein getreues Abbild derselben, oder besser gesagt, sie ist schon eine Molekularbewegung mit demselben Rechte, als man das Infrarot als Licht bezeichnet. Im Hinblick auf die Bewegung gibt es keine unüberbrückbare Kluft zwischen den Stickstoffmolekülen, die im Wasser gelöst sein können und den sichtbaren Molekülen, welche die Teilchen einer Emulsion[1]) verwirklichen, bei denen das Grammol ein Gewicht von der Größenordnung von 100000 Tonnen hat.

So ist eine Emulsion, so wie wir sie uns schon vorgestellt hatten, eine lastende Gassäule im kleinen, oder sie ist vielmehr eine Atmosphäre von riesigen, schon sichtbaren Molekülen, bei der die Verdünnung ungeheuer schnell, aber noch wahrnehmbar wächst. In dieser Hinsicht wird die Höhe der Alpen durch einige Mikron dargestellt, aber die einzelnen Moleküle sind so groß wie Hügel.

66. Einfluß der Temperatur. — Ich habe nun noch im besonderen den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Verteilung des Gleichgewichts zu besprechen. Dieser Einfluß beweist in seiner Gesamtheit, daß das Gesetz von Gay-Lussac auch auf Emulsionen ausgedehnt werden kann. Wir haben gesehen, daß das Gleichgewicht in einer Emulsionssäule ebenso wie das in einer Gassäule von der Wechselwirkung zwischen der Schwerkraft (welche alle Teilchen in demselben Sinne zu treiben sucht) und der Molekularbewegung (welche sie unaufhörlich wieder zu zerstreuen sucht) herrührt. Je schwächer diese Bewegung ist, d. h. je tiefer die Temperatur ist, um so stärker ist das Herabsinken der Säule unter ihrem eigenen Gewicht ausgeprägt.

[1]) Wohl verstanden sind diese Teilchen nicht chemische Moleküle, bei denen alle Verbände von der Natur derjenigen sind, die in Methan das Atom des Kohlenstoffs mit denen des Wasserstoffs verbindet.

Dieses Herabsinken, wenn die Temperatur sinkt, oder die Ausdehnung, wenn sie steigt, kann man sogar, ohne die Temperatur stark ändern zu müssen, genau reproduzieren, weil diese Untersuchung keine genaue Bestimmung des Radius der Emulsionsteilchen, die immerhin schwierig ist, erfordert. Es seien T und T_1 die (absoluten) Temperaturen, bei denen man arbeitet. Nach dem Verdünnungsgesetze (Fußnote Nr. 54) müssen die Erhebungen H und H_1, welche in den zwei Fällen derselben Verdünnung entsprechen, derart sein, daß

$$\frac{H}{T}\left(1-\frac{d}{D}\right)=\frac{H_1}{T_1}\left(1-\frac{d_1}{D_1}\right).$$

(Man sieht, daß die entsprechenden Erhebungen im umgekehrten Verhältnisse zu den Temperaturen stehen würden, wenn die Dichten sich nicht änderten.)

Bruhat, der in meinem Laboratorium arbeitete, hat sich auf meine Anregung hin bemüht, sich der nicht leichten Prüfung der Gleichung zu unterziehen.

Das Tröpfchen der Emulsion wird auf die äußere Oberfläche einer dünnen durchsichtigen Küvette gebracht, in welcher ein Flüssigkeitsstrom (von heißem Wasser oder abgekühltem Alkohol), die Temperatur konstant auf t^0 (gemessen mit einem Thermoelement) hält. Andererseits bildet der Boden eines mit Flüssigkeit (heißem Wasser oder einer nicht erstarrenden Lösung mit demselben Brechungsexponenten wie das Zedernöl) gefüllten Kastens das Deckglas. In letzteren taucht das Objektiv mit der angewendeten Immersion (Wasser oder Zedernöl). Man bringt nun jene Flüssigkeit auf die Temperatur t^0 (geprüft durch ein zweites Thermoelement) mit Hilfe einer Kupferröhre, welche durch die Flüssigkeit geht, und eine Abzweigung des regulierenden Flüssigkeitsstromes bildet. Das so eingeschlossene Präparat nimmt auf diese Weise notwendig die Temperatur t^0 an.

Die zwischen -9^0 und $+58^0$ vorgenommenen Auszählungen haben bis auf $^1/_{100}$ ungefähr die vorbeschriebenen Voraussetzungen bestätigt. Man sieht, mit welcher Genauigkeit die Gasgesetze auf verdünnte Emulsionen sich ausdehnen lassen.[1])

67. Genaue Bestimmung der Molekulargrößen. — Die Theorie der Viskosität der Gase ergab die Molekulargrößen mit einer Annäherung

[1]) Ebenso habe ich unter der wertvollen Mitarbeit von René Costantin feststellen können, daß das Gesetz von van der Waals auf konzentrierte Emulsionen anwendbar ist (J. Perrin und R. Costantin, Compt. rend. 1914). Aber Costantin entdeckte dabei die unerwartete Tatsache, daß die Konstante a negativ ist (die Teilchen, welche in Berührung mit Wasser sich laden, stoßen sich gegenseitig ab, anstatt sich anzuziehen).

von ungefähr 30%. Die Vervollkommnungen der an Gasen vorgenommenen Messungen vermindern diese Unsicherheit nicht, da sie aus den vereinfachenden, in unsere Überlegungen eingeführten Hypothesen hervorgeht. Das trifft nun im Falle der Emulsionen nicht mehr zu, weil die Resultate durchaus nur von der Genauigkeit der Versuche abhängen. Durch ihr Studium verstehen wir nun in Wahrheit die Atome zu wägen und nicht nur ihr Gewicht einigermaßen grob zu schätzen.

Eine schon sehr sorgfältige Versuchsreihe (bei der der Radius der Teilchen 0,212 μ betrug, und 13000 Teilchen in mehreren verschiedenen Höhenlagen gezählt wurden) hatte mir den Wert $70,5 \cdot 10^{22}$ für N geliefert. Aber die Gleichförmigkeit der Teilchen erschien mir noch nicht genügend. Ich habe deshalb die Versuche nochmals wiederholt, und eine noch sorgfältigere Versuchsreihe (bei der eine noch länger dauernde Zentrifugierung angewendet, der Radius der Teilchen auf 1% zu 0,367 μ bestimmt und eine Zählung von 17000 Teilchen in verschiedenen Höhenlagen vorgenommen wurde) hat mir für die Avogadrosche Zahl den wahrscheinlich richtigeren Wert

$$68 \cdot 10^{22}$$

ergeben, aus welchem sich für die Masse des Wasserstoffatoms in Grammen der Wert

$$h = \frac{1,47}{1000000000000000000000000} = 1,47 \cdot 10^{-24}$$

berechnet.

Die anderen Molekulargrößen folgen aus diesen ohne weiteres. Die molekulare Energie der Translationsbewegung z. B. $\frac{3R}{2N}T$ ist genau bei der Temperatur des schmelzenden Eises

$$0,5 \cdot 10^{-13} \text{ Erg.}$$

Das Atom der Elektrizität (in cm . g . sek. elektrostatischen Einheiten) wird dann

$$4,25 \cdot 10^{-10}.$$

Was die Dimensionen der Moleküle oder genauer die Durchmesser ihrer Stoßsphären betrifft, so können wir nun, da wir N kennen, diese aus der Gleichung von Clausius (47)

$$\pi N D^2 = \frac{v}{L\sqrt{2}}$$

entnehmen, nachdem wir die mittlere freie Weglänge L, wenn das Grammmol des betrachteten Stoffes im Gaszustande das Volumen v einnimmt, berechnet haben.

Die freie Weglänge des Quecksilbermoleküls bei 370° (643° absolut) unter dem Drucke einer Atmosphäre (wobei $v = 22400 \cdot \frac{643}{273}$) z. B. leitet sich aus der Viskosität $6 \cdot 10^{-4}$ des Gases durch die Gleichung von Maxwell (46) ab, welche für L den Wert $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ gibt. Daraus folgt für den gesuchten Durchmesser genau $2{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm (oder 0,29 $\mu\mu$).

Auf dieselbe Weise habe ich die folgenden Durchmesser (in cm) berechnet:

Helium	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$
Argon	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$
Quecksilber	$2{,}9 \cdot 10^{-8}$
Wasserstoff	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$
Sauerstoff	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$
Stickstoff	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$
Chlor	$4{,}1 \cdot 10^{-8}$

Diese Bestimmungen (namentlich die für die mehratomigen Moleküle) beanspruchen, gemäß der Definition der Schutzsphären, nicht die gleiche Genauigkeit wie sie bei der Bestimmung der Massen möglich war.

Kapitel IV.

DIE GESETZE DER BROWNSCHEN BEWEGUNG.

Theorie von A. Einstein.

68. Die Verschiebung in einer gegebenen Zeit. — Dank der Brownschen Bewegung stellt sich die Gleichgewichtsverteilung in einer Emulsion um so schneller ein, je lebhafter diese Bewegung ist. Aber diese mehr oder weniger große Beweglichkeit beeinflußt die endliche Verteilung nicht im geringsten, sie ist stets die gleiche bei Teilchen derselben Größe und derselben scheinbaren Dichte. Bis jetzt haben wir uns auf das Studium des stationären Zustandes selbst beschränkt, ohne uns über den Mechanismus, durch den er zustande kommt, Gedanken zu machen.

Die eingehende Analyse dieses Mechanismus ist von Einstein durch bewundernswerte theoretische Arbeiten[1]) ausgeführt worden. Andererseits, und obgleich die Veröffentlichung erst später erfolgte, ist es sicherlich in Anbetracht der Verschiedenheit der Überlegungen nur gerecht, wenn ich auch die zwar nur angenäherte aber sehr einleuchtende Analyse erwähne, die Smoluchowski in der gleichen Absicht gegeben hat[2]).

Einstein und Smoluchowski haben die Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung auf dieselbe Weise charakterisiert. Bis jetzt hatte man sich bemüht, eine „mittlere Geschwindigkeit der Bewegung" zu ermitteln, indem man so getreu wie möglich der Bahn eines Teilchens folgte. Die so erhaltenen Schätzungswerte betrugen stets einige Mikron pro Sekunde bei einer Größenordnung der Teilchen von 1 μ[3]).

Aber solche Schätzungen sind grundfalsch. Die Richtungsänderungen in der Bahn sind so häufig und schnell, daß es unmöglich ist ihnen zu folgen, und daß die aufgezeichnete Bahn unendlich viel einfacher

[1]) Ann. de Phys. **17**, 549 (1905) und **19**, 371 (1906). Man findet die Einsteinsche Theorie vollkommen entwickelt in meiner Abhandlung über die Beweise für die Realität der Moleküle (Kongreß zu Brüssel über die Theorie der Strahlung und der Quanten (Gauthier Villars, 1912). Die deutsche Übersetzung (Eucken) soll noch 1913 erscheinen.

[2]) Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie, Juli 1906, 577.

[3]) Dieselben würden beiläufig für die Teilchen eine 100000 mal zu kleine kinetische Energie ergeben.

und kürzer als die wirkliche Bahn ist. Ebenso schwankt die scheinbare mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens während einer gegebenen Zeit bezüglich ihrer Größe und Richtung ganz regellos, ohne einem Grenzwerte zuzustreben, wenn die Beobachtungsintervalle auch vermindert werden. Man sieht das sehr einfach, wenn man die Stellungen eines Teilchens bei durchfallender Beleuchtung einmal von Minute zu Minute, dann z. B. von 5 zu 5 Sekunden oder noch besser durch Photographieren in Intervallen von je $^1/_{20}$ Sekunde aufzeichnet, wie es Victor Henri, Comandon oder de Broglie zum Zwecke der Kinematographie der Bewegung getan haben. Man kann ebensowenig, nicht einmal annähernd, eine Tangente an irgendeinem Punkte der Bahn anlegen. Das ist ein Fall, wo es wirklich natürlich ist an stetige[1]) Funktionen ohne Differenzialquotienten zu denken, wie sie die Mathematiker sich vorgestellt haben, und die man mit Unrecht als bloße mathematische Spielereien ansehen würde, weil die Natur sie ebensogut wie die Funktionen mit Differentialquotienten fordert.

Einstein und Smoluchowski haben nun die wahre Geschwindigkeit, die nicht meßbar ist, ganz beiseite gelassen, haben sich auch um den unendlich verwickelten Weg, den ein Teilchen während einer gegebenen Zeit beschreibt, nicht gekümmert, sondern haben als charakteristische Größe der Bewegung die gerade Verbindungslinie gewählt, welche den Ausgangs- und Endpunkt der Bahn verbindet und im Mittel augenscheinlich um so größer ist, je lebhafter die Bewegung ist. Diese Gerade soll die Verschiebung eines Teilchens während der betrachteten Zeit genannt werden. Die Projektion derselben auf eine horizontale Ebene, welche man direkt im Mikroskop unter den gewöhnlichen Beobachtungsbedingungen (bei vertikaler Stellung des Mikroskopes) wahrnimmt, soll die horizontale Verschiebung heißen.

69. Die Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung. In Übereinstimmung mit dem Eindrucke, den uns die qualitative Beobachtung macht, betrachten wir die Brownsche Bewegung als vollkommen unregelmäßig rechtwinklig zur Senkrechten[2]). Das ist kaum eine Hypothese, und zum Überfluß können wir ihre sämtlichen Folgerungen experimentell beweisen.

Hat man diese Voraussetzung ohne irgendwelche andere Hypothesen gemacht, so kann man beweisen, daß die mittlere Verschiebung eines Teilchens nur doppelt so groß wird, wenn die Dauer der Verschiebung

[1]) Stetig deshalb, weil wir uns nicht vorstellen können, daß das Teilchen von einer zu einer anderen Stellung übergeht, ohne irgendeine Ebene zu schneiden, auf deren beiden Seiten die beiden Stellungen liegen.

[2]) Das trifft wegen der Schwere des Teilchens nicht in Richtung der Senkrechten zu.

viermal so groß ist, daß sie sich nur verzehnfacht, wenn diese Dauer 100 mal so groß wird usf. Genauer, man beweist, daß das mittlere Quadrat e^2 der horizontalen Verschiebung während einer Dauer t nur dieser Dauer einfach proportional ist.

Dasselbe trifft folglich auch für die Hälfte dieses Quadrates zu, d. h. für das mittlere Quadrad X^2 der Projektion der horizontalen Verschiebung auf eine willkürliche horizontale Achse[1]). Mit anderen Worten: für ein gegebenes Teilchen (in einem gegebenen Medium) ist der Quotient $\frac{X^2}{t}$ konstant. Es ist einleuchtend, daß dieser Quotient, der um so größer ist, je schneller sich das Teilchen bewegt, für dieses Teilchen die Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung charakterisiert.

Man muß sich indessen bewußt sein, daß dieses Resultat aufhört genau zu sein, wenn die Beobachtungsdauer so klein wird, daß die Bewegung des Teilchens nicht mehr vollkommen unregelmäßig ist. Und das muß notwendig eintreten, weil sonst die wahre Geschwindigkeit unendlich groß wäre. Das Minimum der Zeit, in der noch vollkommene Unregelmäßigkeit herrscht, hat wahrscheinlich dieselbe Größenordnung wie die Zeit, welche ein Teilchen, das in der Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit gleich der mittleren wahren Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung vorwärtsgetrieben wird, braucht, damit die Reibung durch die Zähigkeit seinen ursprünglichen Schwung auf Null reduzierte (während übrigens gleichzeitig die molekularen Stöße es in einer anderen Richtung treiben). Man findet auf diese Weise, daß diese Minimalzeit der Unregelmäßigkeit für ein Kügelchen von 1 μ in Wasser von der Größenordnung 10^{-5} Sekunden ist. Sie wird nur 100 mal so groß, d. h. 10^{-3} Sekunden für eine Kugel von 1 mm und den hundertsten Teil so groß für eine 100 mal so zähe Flüssigkeit. Diese Zeiten sind weit kleiner als die, welche bis jetzt zur Beobachtung einer Bewegung notwendig waren.

70. Diffusion der Emulsionen. — Man wird verstehen, daß sich dann, wenn sich reines Wasser in Berührung mit einer wässrigen Emulsion gleichgroßer Teilchen befindet, dank der Brownschen Bewegung eine Diffusion der Teilchen in das Wasser vollziehen wird, deren Mechanismus durchaus gleich demjenigen ist, der die schlechtweg Diffusion genannte Erscheinung der gelösten Stoffe hervorruft. Weiter ist es klar, daß diese Diffusion um so schneller vor sich gehen wird, je heftiger die Brownsche Bewegung der Teilchen ist. Die genaue Rechnung,

[1]) Wenn man jede Verschiebung auf zwei horizontale zueinander senkrechte Achsen projiziert, so sieht man, wenn man den Pythagoreischen Lehrsatz anwendet und das Mittel nimmt, daß e^2 gleich ist $2\,X^2$.

die Einstein immer unter der einzigen Voraussetzung durchgeführt hat, daß die Brownsche Bewegung vollkommen unregelmäßig ist, zeigt tatsächlich, daß eine Emulsion wie eine Lösung[1]) diffundiert, und daß der Diffusionskoeffizient D einfach der Hälfte der Zahl gleich ist, welche die Lebhaftigkeit der Bewegung mißt

$$D = \frac{1}{2} \frac{X^2}{t}.$$

Andererseits ist uns die Vorstellung geläufig, daß in einer senkrechten Flüssigkeitssäule einer Emulsion die Verteilung im stationären Zustande durch das Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten

[1]) Wir wollen uns einen mit der Lösung gefüllten Zylinder vorstellen, der parallel der X-Achse steht, dessen rechtwinkeliger Querschnitt die Flächeneinheit ist. Wir wollen annehmen, daß die Konzentration in allen Punkten desselben Querschnittes denselben Wert hat (das wird zutreffen, wenn wir mit größter Vorsicht über eine Zuckerlösung reines Wasser schichten). Der Stoffaustausch I durch einen Querschnitt ist in jedem Augenblick gleich der Masse des gelösten Stoffes, die in einer Sekunde durch diesen Querschnitt von den konzentrierteren nach den verdünnteren Stellen übergeht. Das Fundamentalgesetz der Diffusion besteht darin, daß dieser Stoffaustausch um so größer ist, je plötzlicher der Konzentrationsabfall in der Nähe des Querschnittes ist:

$$I = D \frac{c - c'}{x' - x}.$$

Der Koeffizient D, welcher von dem gelösten Stoff abhängt, ist der Diffusionskoeffizient. Wenn man z. B. im Falle des Zuckers sagt, daß D gleich ist $\frac{0,33}{86400}$, so bedeutet das, daß durch den betrachteten Querschnitt bei einem Konzentrationsabfall, welcher stets gleich 1 g pro cm gehalten wird, in einem Tage 0,33 g Zucker oder in einer Sekunde der 86400. Teil von diesem Gewichte hindurchtritt.

Halten wir das im Auge, so kann ich in Ermangelung einer ganz strengen Ableitung wenigstens eine angenäherte Ableitung (nach Einstein) geben, welche zu der fraglichen Formel führt:

Es sollen in einem horizontalen Zylinder n' und n'' die Konzentrationen an Teilchen in zwei Querschnitten S' und S'', welche durch den Abstand X voneinander getrennt sind, bedeuten. Der Konzentrationsabfall für einen in der Mitte liegenden Querschnitt S ist dann $\frac{n' - n''}{X}$, und dieser Querschnitt wird während der Zeit t gegen S zu von der Teilchenzahl $D \frac{n' - n''}{X} t$ durchschritten. Wenn wir andererseits annehmen, daß das Ergebnis dasselbe wäre, wenn jedes Teilchen während der Zeit t, sei es nach rechts oder nach links, eine Verschiebung X erführe, so findet man, daß $\frac{1}{2} n' X$ Teilchen den Schnitt S gegen S'' und $\frac{1}{2} n'' X$ gegen S' durchqueren, was gegen S'' hin die Gesamtströmung

$$\frac{1}{2} (n' - n'') X$$

ergibt. Hieraus folgt aber, daß

$$\frac{1}{2} (n' - n'') X = D \frac{n' - n''}{X} t$$

oder daß

$$X^2 = 2 D t.$$

Das ist aber die Einsteinsche Gleichung.

Wirkungen aufrechterhalten wird, und zwar der Schwere, welche die Teilchen fortwährend nach unten zieht, und der Brownschen Bewegung, welche sie fortwährend wiederaufrührt. Man kann diese Vorstellung genau auch so aussprechen, daß in jedem Querschnitt der Verlust durch Diffusion nach den an Teilchen ärmeren Stellen dem Zufluß von Teilchen durch die Schwere nach teilchenreicheren Stellen das Gleichgewicht hält.

In dem besonderen Falle, bei dem die Teilchen Kugeln mit dem Radius a sind, auf die man das Stokessche Gesetz (59) anzuwenden versuchen kann (welches ich übrigens in der Tat für mikroskopische Kügelchen bewiesen habe (60) unter der weiteren Annahme, daß bei gleicher Konzentration Teilchen und Moleküle denselben osmotischen Druck ausüben), findet man so, daß

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi a z}$$

wo z die Viskosität der Flüssigkeit, T ihre absolute Temperatur und N die Avogadrosche Zahl bedeuten. Da der Diffusionskoeffizient die Hälfte der Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung ist, so können wir der Gleichung die Form geben

$$\frac{X^2}{t} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi a z}.$$

In dieser können wird endlich noch $\frac{RT}{N}$ durch $^2/_3$ der mittleren molekularen Energie w ersetzen (36).

So muß die Lebhaftigkeit der Bewegung (oder die Diffusionsgeschwindigkeit) proportional der molekularen Energie (oder der absoluten Temperatur) und umgekehrt proportional der Viskositat der Flüssigkeit und der Dimension der Teilchen sein.

71. Brownsche Rotationsbewegung. — Bisher haben wir uns nur von den Ortsveränderungen der Teilchen, von ihrer Brownschen Translationsbewegung Rechenschaft gegeben. Wir wissen aber, daß ein Teilchen sich auch in derselben Zeit unregelmäßig dreht, in der es sich fortbewegt. Einstein ist es gelungen, für diese Brownsche Drehbewegung eine der früher entwickelten ähnliche Gleichung aufzustellen, wenn die Teilchen aus Kugeln mit dem Radius a bestehen. Wenn A^2 das mittlere Quadrat der Komponente des Drehungswinkels um eine Achse[1]) in der Zeit t bezeichnet, so charakterisiert $\frac{A^2}{t}$, welches für ein Teilchen ein fester Wert ist, die Lebhaftigkeit der Brownschen Drehbewegung, und muß die Gleichung erfüllen

[1]) Man muß sich, damit die Zerlegung in drei Rotationen erlaubt ist, auf Rotationen beschränken, die einige Grade nicht überschreiten.

$$\frac{A^2}{t} = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi a^3 z}$$

so daß die Lebhaftigkeit der Drehbewegung, wie die der Translation proportional der absoluten Temperatur und umgekehrt proportional der Viskosität ist. Aber sie ändert sich in umgekehrtem Sinne mit dem Volumen und nicht mehr in umgekehrtem Sinne mit dem Durchmesser. Ein Kügelchen mit dem Durchmesser 10 hat nur eine 10 mal schwächere Translationsbewegung, aber eine 1000 mal geringere Rotationsbewegung als eine Kugel mit dem Durchmesser 1.

Wir wollen hier nicht näher auf die Ableitung der Gleichung eingehen, sondern nur darauf hinweisen, daß sie für dasselbe Teilchen die Gleichheit zwischen der mittleren Energie der Translation und der mittleren Energie der Rotation einschließt. Diese Gleichheit wurde von Boltzmann vorausgesehen (42). Wir werden sie beweisen, wenn es uns gelungen sein wird, die Einsteinsche Gleichung zu beweisen.

Experimentielle Prüfung.

Das ist in groben Zügen die schöne Theorie, die wir Einstein verdanken. Sie ist einer experimentellen Prüfung zugänglich, sobald man imstande ist, Kügelchen mit meßbarem Radius herzustellen. Ich habe diese Prüfung unternommen, als ich durch Langevin Kenntnis von der Theorie erhielt. Wie man sehen wird, haben die Untersuchungen, die ich selbst durchgeführt oder veranlaßt habe, die vollkommene Richtigkeit derselben erwiesen.

72. Kompliziertheit der Bahn eines Teilchens. — Wir haben durch den bloßen Augenschein uns davon überzeugt, und das bildet die Grundlage der Einsteinschen Theorie, daß die Brownsche Bewegung (rechtwinklig zur Richtung der Schwerkraft) vollkommen unregelmäßig ist. So wahrscheinlich dies auch ist, so dürfte es doch nützlich sein, sich streng davon zu überzeugen.

Vorerst müssen wir, um dahin zu gelangen, die (horizontalen) aufeinanderfolgenden Verschiebungen ein und desselben Teilchens messen. Zu dem Zwecke genügt es, bei durchfallender Beleuchtung (und bekannter Vergrößerung) die Stellungen ein und desselben Teilchens in gleichen Zeitintervallen aufzuzeichnen. Auf umstehender Figur sind drei Zeichnungen in einer Vergrößerung, daß 16 Teile 50 μ entsprechen, vereinigt, die erhalten worden sind durch Aufzeichnung der horizontalen Projektionen der Geraden, welche die von 30 zu 30 Sekunden aufeinanderfolgenden Stellungen eines und desselben Mastixteilchens (mit einem Radius von 0,53 μ) miteinander verbinden. Man erkennt auf derselben Figur, daß

man ohne Schwierigkeit auch die Projektion einer jeden Verbindungslinie auf irgendeine horizontale Achse erhalten kann (solche Achsen würden

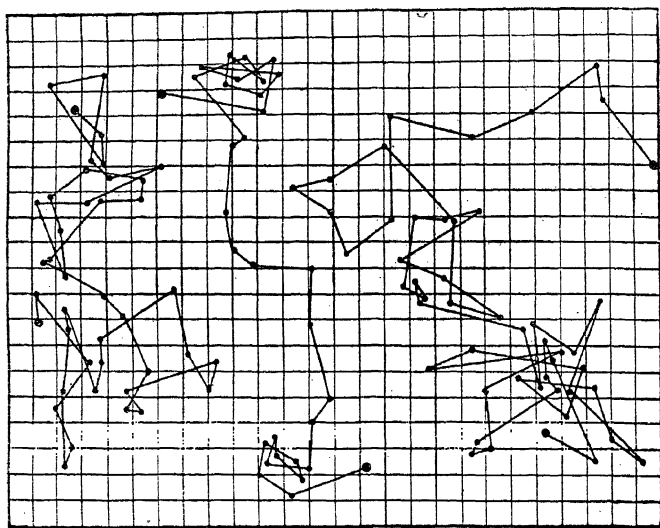



Fig. 8

z. B. die Abszissen oder Ordinaten, die durch die Teilung des Papiers gegeben sind, darstellen).

Beiläufig gibt eine solche Figur und selbst die folgende Zeichnung, auf welcher im beliebigen Maßstabe eine viel größere Zahl von Ortsver-

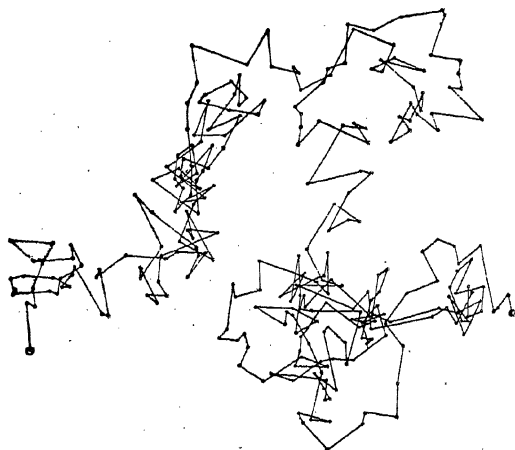



Fig. 9

änderungen aufgezeichnet worden ist, nur einen sehr schwachen Begriff von der außerordentlichen Kompliziertheit der wirklichen Bahn. Wenn man auch in 100 mal so kleinen Zeitabschnitten die Stellungen der Teilchen aufzeichnen würde, so würde doch nur jede Verbindungslinie in folgender Zeichnung durch eine vielzackige Linie vertreten sein, die relativ ebenso kompliziert wäre wie die ganze Zeichnung usf. Man sieht genugsam, daß es hier und in ähnlichen Fällen praktisch ganz unmöglich ist, eine Tangente an die Bahn anzulegen.

73. Vollkommene Unregelmäßigkeit der Bewegung. — Wenn die Bewegung unregelmäßig ist, dann muß das mittlere Quadrat X^2 der Projektion auf eine Achse der Zeit proportional sein. Tatsächlich hat eine große Zahl von Aufzeichnungen bewiesen, daß dieses mittlere Quadrat genau doppelt so groß bei einer Dauer von 120 Sekunden als bei einer Dauer von 30 Sekunden ist[1]).

Es sind aber noch vollständigere Beweise geführt worden, daß sich die von Maxwell (34) über die Molekulargeschwindigkeiten angestellten Überlegungen auch auf die Ortsveränderungen der Teilchen ausdehnen lassen. Die Überlegungen müssen sich ja ohne Unterschied auf beide Fälle anwenden lassen.

Erstens müssen sich die Projektionen der Verschiebungen (von gleichgroßen Kügelchen während gleicher Zeitdauer) auf irgendeine Achse genau so wie die Projektionen der Geschwindigkeiten um ihren Mittelwert (welcher aus Symmetriegründen Null ist) nach dem Gesetze der Wahrscheinlichkeit von Laplace und Gauß verteilen[2]).

Chaudesaigues hat in meinem Laboratorium die Ortsbestimmungen und dann die Berechnungen für Gummigutteilchen ($a = 0{,}212\ \mu$), die ich hergestellt hatte, durchgeführt. Die Zahlen n der Verschiebungen

[1]) Es ist selbst nicht einmal notwendig, dasselbe Teilchen zu verfolgen oder dessen Größe zu kennen. Es genügt für eine Reihe von Teilchen die den Zeiten 1 und 4 entsprechenden Ortsveränderungen d und d′ zu verzeichen. Der Quotient $\frac{d'}{d}$ hat dann den mittleren Wert 2.

[2]) Das heißt, daß es auf $\mathfrak{N}$ betrachtete Verbindungslinien

$$\mathfrak{N} \int_{x_1}^{x^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{X} \cdot e^{-\frac{x_2}{X_2}} dx$$

gibt, welchen eine zwischen den Werten x_1 und x_2 enthaltene Projektion entspricht (wobei das mittlere Quadrat X^2 in der uns bereits bekannten Weise gemessen worden ist).

deren Projektionen innerhalb zweier aufeinanderfolgenden Vielfachen von 1,7 μ (entsprechend 5 mm der Teilung) enthaltend sind, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Projektionen (in μ), deren Größe liegt zwischen	Erste Versuchsreihe		Zweite Versuchsreihe	
	n gefunden	n berechnet	n gefunden	n berechnet
0 und 1,7	38	48	48	44
1,7 „ 3,4	44	43	38	40
3,4 „ 5,1	33	40	36	35
5,1 „ 6,8	33	30	29	28
6,8 „ 8,5	35	23	16	21
8,5 „ 10,2	11	16	15	15
10,2 „ 11,9	14	11	8	10
11,9 „ 13,6	6	6	7	5
13,6 „ 15,3	5	4	4	4
15,3 „ 17,0	2	2	4	2

Ein anderer noch auffallenderer Beweis, dessen Idee ich Langevin verdanke, besteht darin, daß man die beobachteten horizontalen Verschiebungen parallel zu sich so überträgt, daß sie einen gemeinschaftlichen Ausgangspunkt erhalten[1]). Die Endpunkte der so erhaltenen Vektoren müssen sich dann um diesen Ausgangspunkt ebenso gruppieren wie die Kugeln, die auf eine Scheibe abgeschossen wurden, um den Mittelpunkt derselben. Das sieht man auf der folgenden Figur 10, auf der 500 Beobachtungen verzeichnet worden sind, die ich an Teilchen mit dem Radius 0,367 μ ausgeführt und in Zwischenräumen von 30 zu 30 Sekunden aufgezeichnet habe. Das mittlere Quadrat e^2 dieser Verschiebungen würde gleich dem Quadrat von 7,84 μ sein. Die auf der Figur ausgezogenen Kreise haben die Radien:

$$\frac{e}{4};\ \frac{2e}{4};\ \frac{3e}{4}\ \text{usf.}$$

Auch hier erhält man einen quantitativen Beweis, und die Wahrscheinlichkeitsrechnung erlaubt zu ermitteln, wieviel Punkte in die aufeinanderfolgenden Ringe der Scheibe fallen müssen. In der Tabelle auf der folgenden Seite kann man neben der Wahrscheinlichkeit P, daß der Endpunkt der Ortsveränderung in jeden der Ringe fällt, die berechneten und gefundenen Zahlen für 500 beobachtete Verschiebungen ablesen.

[1]) Das kommt auf dasselbe hinaus, als wenn man Teilchen betrachtete, welche alle denselben Ausgangspunkt besitzen.

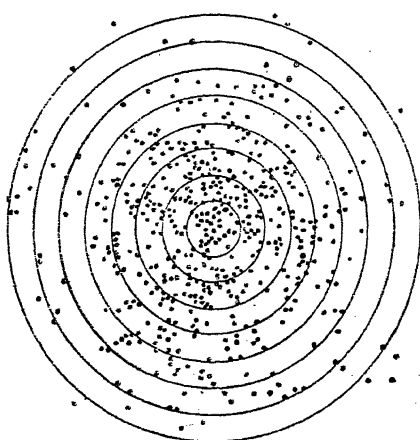



Fig. 10

Ein dritter Beweis besteht in der von mir festgestellten Übereinstimmung der für den Quotient $\frac{d}{e}$ der mittleren horizontalen Verschiebung d durch die mittlere quadratische Verschiebung e berechneten und gefundenen Werte. Eine Überlegung, welche ganz ähnlich der ist, die uns die mittlere Geschwindigkeit G aus dem mittleren Quadrat U^2 der molekularen Geschwindigkeit berechnen ließ, zeigt, daß d ungefähr gleich $^8/_9$ von e ist. Und tatsächlich habe ich für 360 Verschiebungen von Teilchen mit dem Radius 0,53 μ für $\frac{d}{e}$ den Wert 0,886 gefunden, während die Theorie 0,894 verlangt.

Verschiebungen, die enthalten sind zwischen	P für jeden Ring	n berechnet	n gefunden
0 und $\frac{e}{4}$	0,063	32	34
$\frac{e}{4}$ und $2\frac{e}{4}$	0,167	83	78
$2\frac{e}{4}$ und $3\frac{e}{4}$	0,214	107	106
$3\frac{e}{4}$ und $4\frac{e}{4}$	0,210	105	103
$4\frac{e}{4}$ und $5\frac{e}{4}$	0,150	75	75
$5\frac{e}{4}$ und $6\frac{e}{4}$	0,100	50	49
$6\frac{e}{4}$ und $7\frac{e}{4}$	0,054	27	30
$7\frac{e}{4}$ und $8\frac{e}{4}$	0,028	14	17
$8\frac{e}{4}$ und 8	0,014	7	9

Es könnten noch andere Beweise ähnlicher Art angeführt werden, es scheint mir aber unnötig zu sein. Kurz, die Unregelmäßigkeit der Bewegung ist zahlenmäßig festgestellt, und wir haben hier ohne Zweifel eine der schönsten Anwendungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

74. Die ersten Beweise für die Einsteinsche Theorie (Teilchenverschiebungen). — Zu derselben Zeit, als Einstein seine Formeln veröffentlichte, beobachtete er, daß die Größenordnung der Brownschen Bewegung durchaus den Forderungen der kinetischen Theorie zu entsprechen schien. Smoluchowski seinerseits kam durch eine gründliche Diskussion der damals brauchbaren Beobachtungen (Unabhängigkeit von der Natur und Dichte der Teilchen, qualitative Beobachtungen über die Zunahme der Bewegung, wenn die Temperatur steigt oder der Radius der Teilchen abnimmt, annähernde Auswertung der Ortsveränderungen von Teilchen von der Größenordnung 1 μ) zu demselben Schluß.

Von dieser Zeit an konnte man ohne Zweifel behaupten, daß die Brownsche Bewegung sicherlich nicht mehr als 5 mal so lebhaft und ebenso sicher nicht nur den 5. Teil so lebhaft ist, als die von der Theorie geforderte Bewegung. Diese der Größenordnung und ihren qualitativen Eigenschaften nach annähernde Übereinstimmung gab der kinetischen Theorie der Erscheinung sofort eine kräftige Stütze. Das wurde auch von den Schöpfern dieser Theorie klar ausgesprochen.

Bis 1908 ist aber kein experimenteller Beweis oder Versuch eines solchen Beweises veröffentlicht worden, welcher diesen Bemerkungen von Einstein und Smoluchowski weiteren sicheren Boden zugeführt hätte[1]).

---

[1]) Ich kann auch die erste Arbeit Svedbergs, die der Brownschen Bewegung gewidmet ist (Zeitschr. Elektrochem. **12**, 853 und 909 (1906); Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala 1907), hiervon nicht ausnehmen; denn 1. sind die Längen, welche als Verschiebungen bezeichnet wurden, 6—7 mal zu groß, was, wenn sie auch richtig definiert wären, keinen Vorteil insbesondere vor den Resultaten Smoluchowskis bedeutete, und 2., und das ist viel schwerwiegender, glaubte Svedberg, daß die Brownsche Bewegung der ultramikroskopischen Teilchen oszillatorischer Natur sei. Er maß die Wellenlänge (?) dieser Bewegung und stellte sie auf eine Stufe mit der Verschiebung Einsteins. Es ist augenscheinlich unmöglich, eine Theorie durch eine Erscheinung zu beweisen, die, wenn sie auch richtig gedeutet wäre, im Widerspruche zu dieser Theorie stünde. Ich bemerke ausdrücklich, daß die Brownsche Bewegung in keiner einzigen Beziehung zu einer oszillatorischen Bewegung steht.

Dies ist ein Irrtum Perrins. Svedberg hat vielmehr in dieser Abhandlung ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Eigenbewegung der Teilchen, obgleich die Bahnen (die bei einer konstanten Zusatzbewegung im Mikroskope gesehen werden) sinusoidähnlich sind, nicht oszillatorisch ist, weil sonst die Kraft proportional der Entfernung von der Mittellage, d. h. quasielastischer Natur sein müßte. „Ich werde im folgenden zeigen, daß dies in der Tat nicht der Fall sein kann.“ (Anm. des Herausgebers).

Zu dieser Zeit erschien ein interessanter, aber nur teilweiser Beweis von Seddig[1]). Dieser Forscher hat bei verschiedenen Temperaturen in Zeitintervallen von 0,1 Sekunde die Ortsverschiebungen ultramikroskopischer Teilchen von Zinnober, die er als gleichmäßig ansah, verglichen. Wenn die Einsteinsche Formel richtig ist, so müssen die mittleren Verschiebungen d und d' bei den Temperaturen T und T' (die den Viskositäten z und z' entsprechen) in dem Verhältnisse

$$\frac{d'}{d} = \sqrt{\frac{T'}{T}} \sqrt{\frac{z}{z'}}$$

also für das Temperaturintervall 17° bis 90° in dem Verhältnis

$$\frac{d'}{d} = \sqrt{\frac{273+90}{273+17}} \sqrt{\frac{0{,}011}{0{,}0032}} \qquad 1{,}12 \,.\, 1{,}86 = 2{,}05$$

stehen. Der Versuch ergibt 2,2. Die Abweichung ist viel geringer als die möglichen Fehler.

Die angenäherten Messungen Seddigs zeigen übrigens, daß der Einfluß der Viskosität viel bedeutender ist als der der Temperatur (der letztere beträgt in dem angeführten Beispiel nur den 7. Teil des ersteren; es dürfte überhaupt schwierig sein, ihn sehr beträchtlich zu machen[2]).

Da mir Teilchen von genau bekanntem Radius zur Verfügung standen, konnte ich ungefähr zu derselben Zeit absolute[3]) Messungen beginnen und eine Prüfung darüber anstellen, ob der Quotient

$$\frac{t}{X^2} \frac{RT}{3\pi a z}$$

welcher nach der Einsteinschen Formel gleich der Avogadroschen Zahl N sein muß, tatsächlich einen von der Emulsion unabhängigen Wert hat und genau dem gefundenen Werte von N gleich ist.

Es fehlte damals noch der Nachweis, daß das auch sicher stimmte[4]). Ein von V. Henri unternommener kinematographischer Versuch, bei welchem die in Anbetracht des ersten Versuchs möglichste[5]) Genauigkeit

[1]) Physik. Ztschr. **9**, 465 (1908).

[2]) Man sagt oft, daß man die Brownsche Bewegung zunehmen sieht, wenn die Temperatur steigt. In Wirklichkeit würde man beim bloßen Anblick nicht die geringste Veränderung wahrnehmen können, wenn nicht gleichzeitig die Viskosität abnehme

[3]) Compt. rend. **147** (1908), Ann. Chim. et Phys. 1909 usw.

[4]) Siehe z B. Cotton, Revue du Mois (1908).

[5]) Compt. rend. **1908**, 146. Die Methode war durchaus richtig, und Henri hat das Verdienst, sie zum ersten Male angewendet zu haben. Ich will nicht auf die Fehlerquelle eingehen, welche die Resultate gefälscht hat.

angewendet wurde, ergab Resultate, die mit der Einsteinschen Theorie nicht übereinstimmten. Ich erwähne diesen Umstand, weil ich lebhaft erstaunt war, daß man daraufhin sofort bereit war anzunehmen, daß diese Theorie irgendwelche ungerechtfertigte Hypothesen enthalten müsse. Ich habe da so recht verstehen gelernt, wie begrenzt doch im Grunde das Vertrauen zu den Theorien ist, und daß wir in ihnen viel eher Mittel sehen, neue Entdeckungen zu ermöglichen, als Beweise abzugeben.

In Wahrheit stand es aber schon nach den ersten Messungen der Verschiebungen der Teilchen fest, daß die Einsteinsche Formel richtig ist.

75. Berechnung der Molekulargrößen aus der Brownschen Bewegung. — Ich habe mehrere Versuchsreihen selbst durchgeführt oder solche geleitet unter größtmöglicher Veränderung der Versuchsbedingungen, namentlich der Viskosität und der Teilchengröße. Diese Teilchen wurden im durchfallenden Lichte[1]) bei senkrecht stehendem Mikroskope beobachtet, und man sah dabei die horizontalen Verschiebungen (durch Vergleich mit einem Objektivmikrometer). Die Aufzeichnungen wurden im allgemeinen von 30 zu 30 Sekunden gemacht, und zwar 4 für jedes Teilchen.

Ich habe die Methode zuerst (Reihe I) mit Hilfe von Chaudesaigues angewendet, welcher dann Messungen (Reihe II und III) mit Teilchen ($a = 0{,}212\ \mu$) ausgeführt hat, deren Höhenverteilung mir eine genaue Bestimmung von N ermöglicht hatte. Er hat ein Objektiv ohne Immersion angewendet (Apparat zur ultramikroskopischen Beobachtung von Cotton und Mouton). Die folgenden Reihen wurden mit einem Immersionsobjektiv durchgeführt, welches leichter eine Kontrolle der Temperatur der Emulsion gestattet (deren Änderungen einen großen Einfluß haben, wegen der Viskositätsänderungen, die sie zur Folge haben). Ich habe die Reihe IV (Mastix) mit meinem Mitarbeiter Dabrowski, die Reihe VI (sehr zähe Flüssigkeit, in der X die Größenordnung $2\ \mu$ für 5 Minuten besaß) unter Mitarbeit von Bjerrum angefertigt. Die Serie V bezieht sich auf zwei sehr große Mastixteilchen (nach einer bald zu beschreibenden Methode gewonnen), deren Durchmesser direkt im durchfallenden Lichte gemessen worden war, und welche sich in einer Harnstofflösung von der Dichte des Mastix befanden.

Die folgende Tabelle, in welcher sich für jede Versuchsreihe der Mittelwert der Viskosität z, der Radius a der Teilchen, ihre Masse m und

[1]) Eine wirkliche Schwierigkeit besteht darin, das Teilchen, welches dauernd auf- und absteigt, nicht aus dem Auge zu verlieren. Die vertikalen Verschiebungen wurden nur bei der Serie VI gemessen.

die annähernde Anzahl n der beobachteten Verschiebungen verzeichnet finden, gibt die Resultate der Versuche wieder.

100 z	Natur der Emulsion	Radius der Teilchen in μ	Masse m . 10^{15}	Beobachtete Verschiebungen	$\frac{N}{10^{22}}$
1	I. Gummigutteilchen	0,50	600	100	80
1	II. dito	0,212	48	900	69,5
4—5	III. Dieselben Teilchen in 35%iger Zuckerlösung (Temperatur schlecht definiert)	0,212	48	400	55
1	IV. Mastixteilchen	0,52	650	1000	72,5
1,2	V. Riesige Teilchen (Mastix) in 27%iger Harnstofflösung	5,50	750000	100	78
125	VI. Gummigutteilchen in Glycerin (1 : 10 H_2O)	0,385	290	100	64
1	VII. Sehr gleichmäßige Gummigutteilchen (2 Serien)	0,367	246	1500 120	69 64

Wie man sieht, stehen die äußersten Werte der Massen in einem Verhältnis, welches größer als 15000 ist, und die am weitesten auseinanderliegenden Werte der Viskositäten in einem Verhältnisse von 1 : 125. Nichtsdestoweniger ist der Quotient $\frac{N}{10^{22}}$, welcher Natur auch die die Teilchen umgebende Flüssigkeit oder die Teilchen selbst sind, stets nahe gleich 70, genau wie bei der Verteilung derselben nach der Höhe[1]). Diese bemerkenswerte Übereinstimmung beweist die vollkommene Richtigkeit der Einsteinschen Formel und bestätigt eklatant die Molekulartheorie.

Die genauesten Messungen (Reihe VII) beziehen sich auf die gleichförmigsten Teilchen, die ich überhaupt dargestellt habe. Das Präparat und das (Immersions-) Objektiv waren von Wasser umgeben, eine Einrichtung, welche die genaue Messung der Temperatur (und somit der

1) Man kann außer diesen Resultaten noch spätere Messungen von Zangger (Zürich 1911) erwähnen, welche sich auf seitliche Verschiebungen von in Wasser herabsinkenden Quecksilbertröpfchen beziehen. Diese Messungen sind deshalb interessant, weil man sie an einem einzigen Tropfen ausführen kann, dessen Radius sich aus der mittleren Fallgeschwindigkeit ergibt. Aber diese Anwendung des Stokesschen Gesetzes auf eine in einer Flüssigkeit herabsinkende Kugel läßt sich nicht ohne Korrektion durchführen, welche das Resultat für $\frac{N}{10^{22}}$ (60 — 79) verschiebt, und dasselbe nach einer Berechnung von Rybczinski um ungefähr 10 Einheiten erhöht.

Viskosität) gestattet. Die genügend schwachen Beleuchtungsstrahlen wurden durch eine mit Wasser gefüllte Küvette filtriert. Die Emulsion war sehr verdünnt. Das Mikroskop wurde auf ein Niveau (6 μ über dem Boden) eingestellt, dessen Höhe h derart war, daß ein Teilchen von der gewünschten Größe mit derselben Wahrscheinlichkeit über und unter dem Niveau sich befinden konnte. Um nicht in die Versuchung zu kommen, zufällige Teilchen zu wählen, die etwas besser sichtbar waren (d. h. ein wenig größer als dem Mittelwert entspricht), wodurch N ein wenig vergrößert würde, habe ich das erste Teilchen verfolgt, welches sich im Mittelpunkte des Gesichtsfeldes zeigte. Dann habe ich das Präparat um 100 μ seitlich verschoben und habe von neuem das erste sich im Mittelpunkt des Gesichtsfeldes in der Höhe h zeigende Teilchen verfolgt usw. Auf diese Weise habe ich den Wert 69 gefunden. Von René Costantin[1]) wurde ich aber auf eine Fehlerquelle aufmerksam gemacht. Dieser junge Physiker bemerkte, während seiner an nur einige μ dicken Präparaten ausgeführten Ortsbestimmungen, daß die Brownsche Bewegung durch die Nähe der Küvettenwände verlangsamt wird. (Die Einsteinsche Theorie setzt nämlich ein unbegrenztes Volumen voraus). Als er in genügender Entfernung von den Küvettenwandungen Teilchen, welche auch mir zur Untersuchung gedient hatten, beobachtete, fand er für N den Wert $\mathbf{64 \cdot 10^{22}}$, leider mit einer zu geringen Anzahl (etwa 100) von Einzelbeobachtungen. Die Messungen werden also wiederholt werden müssen.

76. Messungen der Brownschen Rotationsbewegung. (Große Kugeln.) — Wir haben gesehen, daß Einstein für die Brownsche Rotationsbewegung die Formel aufstellt:

$$\frac{A^2}{t} = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi a^3 z},$$

dabei beteutet A^2 den dritten Teil des mittleren Quadrates des Drehungswinkels während der Zeit t.

Wenn man die Richtigkeit dieser Formel experimentell bestätigt, so bestätigt man damit zugleich die Wahrscheinlichkeitsrechnungen, welche

1) René Costantin, 1916 gefallen, ist Verfasser einiger bemerkenswerter Abhandlungen (Compt. rend. 1914). Ich habe bereits darauf hingewiesen (Nr. 66), daß es ihm möglich war, die Van der Waalssche Zustandsgleichung auf konzentrierte Emulsionen anzuwenden, wobei er für die Konstante a einen negativen Wert fand. Er ist ferner auf den Gedanken gekommen, die Smoluchowskische Theorie der Schwankungen (S. 124) auf diese konzentrierte Emulsionen anzuwenden. Durch Messung der Schwankungen der Teilchenzahl in einem kleinen, bekannten Volumen ist eine weitere Möglichkeit N zu berechnen gegeben. Vorläufige Messungen ergaben $60 . 10^{22}$.

bei ihrer experimentellen Prüfung eine Rolle spielen, und welchen man wieder begegnet, wenn man untersuchen will, ob wirklich eine gleiche Verteilung der Energie statthat, d. h. ob im vorliegenden Falle im Mittel Gleichheit der Rotations- und Translationsenergie besteht. Selbst die Schwierigkeiten, die wir kürzlich wegen der Grenzen auftreten sahen, innerhalb welcher man eine gleichmäßige Verteilung annehmen darf, die wir aber beheben konnten (41—43), erhöhen die Nützlichkeit einer Bestätigung.

Aus der Formel berechnet sich aber für Kugeln von 1 μ Durchmesser eine mittlere Rotationsgeschwindigkeit von ungefähr 8° pro 0,01 Sekunde, eine Geschwindigkeit, die zu groß ist, um wahrgenommen zu werden (noch dazu, wenn man auf diesen winzigen Kügelchen keine Kennzeichen, wie Flecken u. dergl. bemerkt), und die also noch viel weniger der Messung zugänglich ist. Tatsächlich ist die Rotation auch noch nie Gegenstand einer selbst qualitativen Untersuchung gewesen.

Ich habe dieser Schwierigkeit durch Verwendung sehr großer Gummigutt- oder Mastixkügelchen begegnen können. Zu dem Zwecke habe ich schließlich das Harz aus seiner alkoholischen Lösung nicht mehr wie gewöhnlich durch plötzlichen Zusatz eines großen Wasserüberschusses (wobei in der Regel Teilchen mit kleinerem Durchmesser als 1 μ entstehen), sondern dadurch gefällt, daß ich sehr langsam das fällende Wasser in die Lösung hineindiffundieren ließ. Das erreicht man, wenn man reines Wasser sehr langsam mit Hilfe eines Trichters mit ausgezogener Spitze unter die (verdünnte) alkoholische Harzlösung schichtet. Es bildet sich dann eine Übergangsschicht zwischen den beiden Flüssigkeiten, in der sie ineinander diffundieren, und die Teilchen, welche sich in dieser Zone bilden, haben gewöhnlich einen Durchmesser von ca. 12 μ. Außerdem werden sie so schwer, daß sie trotz ihrer Brownschen Bewegung durch die Wasserschicht, in der sie zugleich gewaschen werden, bis auf den Boden des Gefäßes sinken, wo man sie durch Dekantation sammeln kann. Auf diese Weise habe ich das gesamte Harz aus den alkoholischen Lösungen von Gummigutt oder Mastix in Form von Kugeln gefällt, deren Durchmesser manchmal die Größe von 50 μ erreichte. Diese großen Kugeln haben das Aussehen von Glaskugeln, sie besitzen, wenn sie aus Gummigutt bestehen, eine gelbe Farbe, die Mastixkugeln sind farblos, und man kann sie leicht in unregelmäßige Bruchstücke zerbrechen. Sie erscheinen vollkommen ebenmäßig und geben wie Linsen ein deutlich erkennbares Bild der Lichtquelle, durch die das Präparat erleuchtet wird (z. B. eines Auerbrenners). Aber häufig enthalten sie auch in ihrem Innern Ein-

schlüsse[1]), Erkennungszeichen, mit Hilfe derer man leicht die Brownsche Rotationsbewegung wahrnimmt.

Unglücklicherweise bleiben solche große Kugeln infolge ihres Gewichtes stets in unmittelbarer Nähe des Gefäßbodens, an dem ihre Brownsche Bewegung infolge von Adhäsionserscheinungen Störungen erfährt. Ich habe deshalb versucht, die die Teilchen umgebende Flüssigkeit durch Auflösung einer geeigneten Substanz auf die Dichte dieser Teilchen zu bringen. Eine Schwierigkeit, die sich dabei sofort herausstellte, besteht darin, daß bei der zur genauen Suspendierung nötigen Substanzmenge fast alle Substanzen die Teilchen zu traubenförmigen Gebilden agglutinieren. Dabei sieht man sehr schön, wie sich die Erscheinung der *Koagulation* vollzieht, die sonst bei gewöhnlichen kolloiden Lösungen (mit ultramikroskopischen Teilchen) nicht gerade leicht zu verfolgen ist. Nur bei einer einzigen Substanz, dem Harnstoff, findet keine Koagulation statt.

In einer 27%igen wässrigen Harnstofflösung habe ich die Bewegung der Teilchen verfolgen können (Reihe IV der Tafel auf Seite 115). Ebenso habe ich wenigstens annähernd ihre Drehbewegung messen können. Zu dem Zwecke habe ich in gleichen Zeitzwischenräumen die aufeinanderfolgenden Stellungen bestimmter Einschlüsse angemerkt, wodurch es mir leicht ermöglicht wurde, die Lage der Kugel in jedem dieser Augenblicke zu bestimmen und annähernd seine Drehbewegung von einem Moment zum anderen zu berechnen. Die Berechnungen, welche ich nach ungefähr 200 Winkelmessungen an Kugeln mit einem Durchmesser von 13 μ durchgeführt habe, haben mir für N unter Anwendung der Einsteinschen Formel den Wert $65 . 10^{22}$ ergeben. Der wahrscheinlich richtige Wert ist $69 . 10^{22}$. Geht man von diesem letzteren Werte für N aus, so ergibt sich für $\sqrt{A^2}$ pro Minute der Wert

$$14^0,$$

während man durch den Versuch $14{,}5^0$ findet.

[1]) Diese Einschlüsse ändern die Dichte der Teilchen nicht merklich: in einer wässrigen Harnstofflösung desselben Gehaltes bleiben sowohl Mastixteilchen mit Einschlüssen als solche ohne Einschlüsse schweben. Übrigens scheinen diese Einschlüsse aus einer zähen Masse zu bestehen, die noch eine Spur Alkohol enthält.

Ausnahmsweise kommt es vor, daß ein Teilchen aus zwei aneinanderklebenden, in einem kleinen Kreis sich berührenden Kugeln besteht. Wahrscheinlich sind diese Gebilde so entstanden, daß zwei Kugeln bei ihrem Wachstum aus Keimen, um die sich der sie bildende Stoff abgelagert hat, verwachsen sind. In doppelter Hinsicht, einmal bezüglich ihrer Entstehung aus Keimen und dann der Wachstumsgeschwindigkeit wegen sind diese Gebilde von Interesse; es liegt dasselbe aber außerhalb unseres hier verfolgten Gedankenganges.

Die Abweichung ist bedeutend kleiner als die durch die Genauigkeit der Messungen und Berechnungen bedingten Fehler. Diese Übereinstimmung ist um so schlagender, als man von vornherein selbst die Größenordnung der Erscheinung nicht kannte. Die Masse der beobachteten Teilchen ist 70000 mal so groß als die der kleinsten Teilchen, welche zum Studium der Höhenverteilung verwendet wurden.

77. Die Diffusion großer Moleküle. — Um nun die Beweise für die verschiedenen durch Einstein vorausgesehenen Gesetze zu beenden, haben wir zum Schlusse nur noch die Diffusion von Emulsionen zu untersuchen und zuzusehen, ob der Wert von N, den man aus der Gleichung

$$N = \frac{RT}{D} \frac{1}{6\pi a z}$$

berechnen kann, mit dem von uns früher gefundenen übereinstimmt.

Es wird gut sein, in diesem Sinne zunächst auf die Anwendung hinzuweisen, die Einstein selbst von seiner Formel auf die Diffusion des Zuckers in Wasser gemacht hat. Diese Ausdehnung hat zur Voraussetzung 1. daß man die Zuckermoleküle als annähernd kugelförmig ansehen kann und 2. daß das Stokessche Gesetz sich auf die Moleküle anwenden läßt. (Man brauchte nämlich nicht überrascht zu sein, wenn man die erwartete Zahl nicht wiederfinden würde.)

Die unter diesen Voraussetzungen auf Zucker von 18^0 angewendete Gleichung nimmt die Form an[1])

$$a \cdot N = 3{,}2 \cdot 10^{16}.$$

Aber wir wissen nicht, welche Größe wir für den Radius des Zuckermoleküls einsetzen sollen, auf den wir nicht die für die flüchtigen Stoffe möglichen Rechnungen anwenden können.

Wir bemerken aber, wie wir es schon getan haben (47), daß wir wohl eine Angabe über das „wahre" Volumen $\left(\frac{4}{3}\pi a^3 N\right)$ der Moleküle eines Grammols des Zuckers erhalten, wenn wir das Volumen (208 ccm) messen, welches diese Menge Zucker in glasigem Zustande einnimmt. Glücklicher hat Einstein diese Schwierigkeit gelöst, indem er dieses Volumen aus der Viskosität der Zuckerlösung berechnete. Er ist dazu gekommen durch den Nachweis, den ihm die Anwendung der hydrodynamischen

1) Wir wissen ja (Fußnote 35), daß $R = 83{,}2 \cdot 10^6$, daß $D = \frac{0{,}33}{86400}$ (Fußnote 70) und daß $T = (273 + 18)$. Endlich ist die Viskosität des reinen zwischen den Molekülen befindlichen Wassers, auf welche sich unsere Überlegung erstrecken muß (und nicht die Viskosität der Zuckerlösung), bei dieser Temperatur 0,0105 (Fußnote 46).

Gesetze ermöglicht hat, daß eine Emulsion von Kügelchen zäher sein muß als die reine, zwischen den Teilchen befindliche Flüssigkeit, und daß die relative Viskositätszunahme $\frac{z'-z}{z}$ proportional dem Quotienten $\frac{v}{V}$ ist, d. h. des wahren Volumens v der Teilchen, die in der Emulsion enthalten sind, durch das Volumen V der Emulsion. Die Rechnung ergab, daß $\frac{z'-z}{z}$ einfach gleich $\frac{v}{V}$ ist.

Durch Extrapolation dieser für die Emulsionen aufgestellten Theorie auf eine Zuckerlösung erhielt Einstein angenähert das wahre Volumen der Moleküle eines Grammols Zucker. Unter Mitbenutzung des schon für das Produkt $a \cdot N$ gefundenen Wertes fand er definitiv (1905) für die Zahl N den Wert $40 \cdot 10^{22}$.[1])

Einige Jahre später versuchte Bancelin in meinem Laboratorium die für die relative Viskositätszunahme aufgestellte Formel experimentell zu bestätigen (man kann das leicht an Gummigutt- und Mastixemulsionen durchführen). Er erkannte sofort, daß die von der Formel geforderte Zunahme sicher zu gering ist.

Einstein überzeugte sich, als wir ihn von dieser Unstimmigkeit unterrichteten, daß ihm ein Irrtum unterlaufen sei, nicht sowohl in der Schlußfolgerung als in der Rechnung, und daß die Formel richtig

$$\frac{z'-z}{z} = 2{,}5 \frac{v}{V}$$

geschrieben werden müßte. Nunmehr war sie in voller Übereinstimmung mit den Messungen. Der entsprechende Wert für N ist dann

---

[1]) Ein späterer Beweis der Anwendbarkeit der Diffusionsformel durch Svedberg auf kolloide Goldlösungen mit amikroskopischen Teilchen (Zeitschr. physik. Chem. 67, 105 [1909] führt zu einem sehr ähnlichen Resultate. Der Durchmesser der Teilchen, welcher nach Zsigmondy zu $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ermittelt worden war, und der Diffusionskoeffizient (welcher $^4/_5$ dessen des Zuckers beträgt) würden für N ungefähr den Wert $66 \cdot 10^{22}$ geben. Die große Unsicherheit der Messung (und selbst der Definition) des Radius dieser unsichtbaren Teilchen (welche wahrscheinlich unregelmäßige, schwammförmige Gebilde von sehr verschiedener Größe sind) macht diese Resultate insgesamt weniger beweisend als die, welche Einstein aus der Diffusion von zwar noch weniger sichtbaren, aber kaum weniger großen und zum wenigsten untereinander gleichen Molekülen abgeleitet hat.

Weiter hat Svedberg interessante relative Messungen ausgeführt, bei denen er die Diffusion zweier kolloider Goldlösungen vergleicht, von denen die eine im Mittel 10mal so große Teilchen enthielt als die andere: aus kolorimetrischen Messungen hat er den Schluß gezogen, daß durch gleiche Membranen 10mal soviel kleine als große Teilchen hindurchgehen. Das ist auch durch Anwendung der Formel vorauszusehen (wenn die Poren des Pergamentpapieres groß genug sind).

$$65 \cdot 10^{22},$$

also auffallend nahe den übrigen von mir gefundenen Werten. Das zwingt uns dazu, anzunehmen, daß die Zuckermoleküle eine sehr gedrungene, vielleicht kugelförmige Gestalt besitzen, und daß das Stokessche Gesetz (in Wasser) noch auf Moleküle anwendbar ist, die zwar ohne Zweifel verhältnismäßig groß sind, deren Durchmesser aber schließlich 0,001 μ nicht erreicht.

78. Letzte experimentelle Probe. Die Diffusion sichtbarer Teilchen. — Nach seiner eigenen Anschauung hat die Einsteinsche Diffusionsgleichung

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi a z},$$

welche auf die Moleküle nur annäherungsweise angewendet werden kann, Aussicht strenge Gültigkeit für die Emulsionen zu besitzen. Tatsächlich kann man diese Gleichung, weil sie die notwendige Folge des Stokesschen Gesetzes und des Gesetzes der Höhenverteilung ist, in dem Bereiche, in welchem ich diese zwei Gesetze bewiesen habe, als bestätigt ansehen.

Es hat indessen ein gewisses Interesse, direkte Diffusionsmessungen auszuführen, wenn man die Messungen mit der Absicht unternimmt, ihren Anwendungsbereich zu erweitern.

Als Léon Brillouin mir seinen Wunsch mitteilte, die experimentelle Prüfung der Einsteinschen Theorie durch Untersuchung der Diffusion von Emulsionen zu vervollständigen, habe ich ihm folgende Methode angeraten, welche geradezu den Umstand benutzt, der mich gehindert hatte, den stationären Zustand in reinem Glyzerin zu studieren, in welchem die Teilchen an der Glaswand haften bleiben, wenn sie zufällig mit ihr in Berührung kommen (65, Fußnote).

Wir wollen uns eine senkrechte Glaswand vorstellen, die eine zunächst in gleichförmiger Verteilung befindliche Emulsion von Gummiguttteilchen in Glyzerin begrenzt. Die Teilchenzahl in der Volumeneinheit soll n sein. Diese Wand, welche vollkommen absorbieren soll, wird alle die Teilchen wegfangen, die der Zufall der Brownschen Bewegung mit ihr in Berührung bringt, so daß die Emulsion nach und nach durch Diffusion nach dieser Wand hin in demselben Maße verarmt, als die Zahl $\mathfrak{N}$ der an der Oberflächeneinheit haften bleibenden Teilchen wächst. Die Veränderung von $\mathfrak{N}$ in Abhängigkeit von der Zeit wird dann den Diffusionskoeffizienten bestimmen.

Die beobachtete absorbierende Wand soll die hintere Fläche des Deckglases sein, welches ein vertikales, bei konstanter Temperatur ge-

haltenes Präparat abschließt, das Präparat soll tief genug sein, daß die Absorption durch das Deckglas während einiger Tage der Beobachtung dieselbe ist, als wenn sich die Emulsion bis ins Unendliche ausdehnte[1]).

Die folgende angenäherte Überlegung erlaubt aus den Messungen den Koeffizienten D der Diffusion abzuleiten.

Es sei X^2 wie bisher das mittlere Quadrat ($= 2\,D\,t$) der Verschiebung während der Zeit t, welche seit Beginn der Beobachtung verlaufen ist. Man wird keinen großen Fehler begehen, wenn man sich vorstellt, als ob jedes Teilchen entweder gegen die absorbierende Wand oder im entgegengesetzten Sinne die Verschiebung X erfahren habe. Die Zahl $\mathfrak{N}$ der Teilchen, welche von der Oberflächeneinheit der Wand während der Zeit t festgehalten wird, ist dann ohne Zweifel:

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{2}\, n\, X.$$

Hieraus folgt, wenn man X durch

$$\frac{\mathfrak{N}^2}{t} = D\,\frac{n^2}{2}$$

oder

$$D = \frac{2}{n^2}\,\frac{\mathfrak{N}^2}{t}.$$

Diese Gleichung gibt den gesuchten Diffusionskoeffizienten.

Léon Brillouin hat die recht mühsamen Versuche und Messungen sehr geschickt ausgeführt. Gleichmäßige Gummigutteilchen (von 0,52 μ Radius), die durch Austrocknung von allem an ihnen haftenden Wasser befreit waren, wurden derart in Glyzerin eingerührt, daß eine verdünnte Emulsion mit gleichmäßiger Verteilung und einem Gehalt von $7{,}9 \cdot 10^8$ Teilchen pro ccm entstand (so daß das Teilchenvolumen noch nicht $\frac{2}{1000}$ des Volumens der Emulsion erreichte). Die Diffusion ließ man in einem Thermostaten bei einer konstanten Temperatur von $38{,}7^0$ vor sich gehen, bei welcher die Viskosität des verwendeten Glyzerins 165 mal so groß als die des Wassers bei 20^0 ist. Zweimal am Tage wurde ein gleicher Anteil der Wand, an der sich die Teilchen ansetzten, photographiert, und

[1]) Die Teilchen, die ein wenig leichter als das Glyzerin sind, steigen langsam auf (mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 1 mm in zwei Wochen bei der Beobachtungstemperatur). Das hat aber keinen Einfluß auf den Wert von $\mathfrak{N}$, wenn das Präparat hoch genug ist, daß die beobachtete Oberfläche oberhalb denjenigen unteren Schichten bleibt, aus denen die Teilchen durch diese aufsteigende Bewegung verschwunden sind.

die Teilchen auf dem Bilde ausgezählt. Sechs Präparate wurden so verfolgt und zwar jedes mehrere Tage hindurch[1]).

Die Prüfung der aufeinanderfolgenden photographischen Bilder hat nun gezeigt, daß das Quadrat der Anzahl Teilchen, die an der Wand haften, proportional der Zeit ist, so daß in einem Diagramm, in dem man $\mathfrak{N}$ als Abszissen und $\sqrt{t}$ als Ordinaten einträgt, die Punkte, welche den Messungen entsprechen, genau auf einer geraden Linie liegen, die durch den Koordinatenanfangspunkt geht, wie man auf beistehender Figur

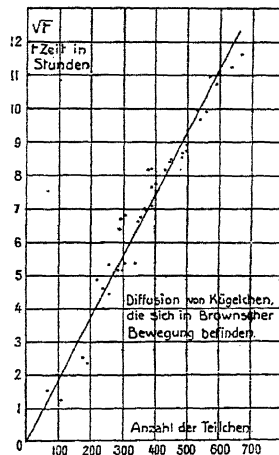



Fig. 11

sieht. Der Koeffizient D, welcher gleich $\frac{2}{n^2}\frac{\mathfrak{N}^2}{t}$ ist, folgt sofort hieraus. Er wurde gleich $2{,}3 \cdot 10^{-11}$ für die angewendeten Teilchen gefunden, nachdem sich mehrere Tausend Teilchen an der Wand festgesetzt hatten. Das entspricht einer 140000 mal so langsamen Diffusion als die des Zuckers im Wasser von 20° beträgt!

Um die Einsteinsche Diffusionsgleichung zu beweisen, bleibt nun nichts weiter zu tun übrig, als zu prüfen, ob der Wert von $\frac{RT}{D} \cdot \frac{1}{6\pi a z}$

[1]) Qualitativ hat Brillouin auch Präparate bei der Temperatur des schmelzenden Eises untersucht, bei der die Vikosität des Glyzerins mehr als 3000 mal so groß als die des Wassers wird. Die Brownsche Bewegung, die schon bei der vorher angewendeten Vikosität schwer wahrzunehmen war, scheint hier gänzlich aufgehört zu haben. Sie besteht indessen, und aufeinanderfolgende Photographien zeigen, daß die Teilchen langsam nach der Wand hin diffundieren, und daß die Zahl der Teilchen, welche dort haften bleiben, merklich mit der Zeit anwächst. Aber es war nicht möglich, lange genug zu warten, um genaue Messungen machen zu können.

nahe gleich $70 \cdot 10^{22}$ ist. Nun der berechnete Wert ist auf $\pm 3\,\%$ genau gleich

$$69 \cdot 10^{22}.$$

79. Zusammenfassung. — So lassen sich also die Gesetze der vollkommenen Gase in allen ihren Einzelheiten auf Emulsionen anwenden. Das gibt den Molekulartheorien eine feste experimentelle Basis. Das Anwendungsgebiet erscheint ohne Zweifel ganz beträchtlich groß, wenn man bedenkt:

daß die Natur der Teilchen verändert wurde (Gummigutt, Mastix);

daß die Natur der die Teilchen umgebenden Flüssigkeit variiert wurde (reines Wasser; Wasser, welches $^1/_4$ seines Gewichtes an Harnstoff oder $^1/_3$ an Zucker enthält; 12%iges Glyzerin; reines Glyzerin);

daß die Temperatur verschiedene Werte besaß (von -9^0 bis $+58^0$);

daß die scheinbare Dichte der Teilchen verändert wurde (von $-0{,}03$ bis $+0{,}30$);

daß die Viskosität der die Teilchen umgebende Flüssigkeit variierte (im Verhältnis von 1 : 330);

daß die Masse der Teilchen (in dem ungeheuren Verhältnis von 1 : 70000) und ebenso ihr Volumen geändert wurde (im Verhältnis von 1 : 90000).

Diese Untersuchung der Emulsionen hat für die Zahl $\frac{N}{10^{22}}$ die folgenden Werte gegeben:

68 nach der Höhenverteilung;

64 nach den Verschiebungen durch die Translationsbewegung;

65 nach der Drehbewegung;

69 nach der Diffusion;

oder, wenn man lieber will, hat diese Untersuchung für die Masse des Wasserstoffatomes ausgedrückt in Billionteln des billionten Teiles (10^{-24}) eines Grammes, die Werte 1,47 bzw. 1,56 bzw. 1,54 bzw. 1,45 ergeben.

Wir werden sehen, daß auch andere Tatsachen für eine diskontinuierliche Struktur der Materie sprechen und, wie die Brownsche Bewegung, uns die Elemente dieser Struktur liefern.

Kapitel V.

DIE SCHWANKUNGEN.

Theorie von M. v. Smoluchowski.

Die Molekularbewegung, welche direkt durch die Brownsche Bewegung wahrgenommen wird, läßt sich auch aus anderen Erscheinungen ableiten, welche ebenso in einem stationären Zustande veränderlicher Ungleichheit der Eigenschaften mikroskopischer Anteile einer im Gleichgewicht befindlichen Materie bestehen. Man kann jede Erscheinung dieses Charakters als Brownsches Phänomen oder Schwankung (Fluktuation) bezeichnen.

80. Schwankungen der Dichte. — Wir haben schon auf eine dieser Erscheinungen hingewiesen (51), als wir von gewissen, aber sehr geringen thermischen Ungleichheiten sprachen, welche von selbst und fortwährend in Räumen von der Größenordnung eines Mikrons auftreten, und welche eine zweite Seite der Brownschen Bewegung selbst darstellen. Diese thermischen Schwankungen, welche von der Größenordnung eines tausendtel Grades für diese Volumina sind[1]), scheinen unseren Messungen nicht zugänglich zu sein.

Ebenso wie die Temperatur oder die Bewegung muß auch die Dichte eines im Gleichgewicht befindlichen Mediums kontinuierlich von Ort zu Ort schwanken. Ein Kubikmikron z. B. wird bald mehr, bald weniger Moleküle enthalten. Smoluchowski hat die Aufmerksamkeit auf solche spontane Ungleichheiten gelenkt und hat für ein Volumen v, welches zufällig n Moleküle enthält, während es n_0 enthalten sollte, wenn die Konzentration durchaus gleichmäßig wäre, die Dichteschwankung, welche gleich $\frac{n-n_0}{n_0}$ ist, berechnet.

Zunächst hat er durch die Wahrscheinlichkeitsrechnung gezeigt, daß in einem Gase oder einer verdünnten Lösung der mittlere absolute Wert dieser Schwankung gleich $\sqrt{\frac{2}{\pi}\frac{1}{n_0}}$ sein muß. Man sieht, daß diese mittlere Abweichung für die sogenannte normale Dichte in einem Kubikzentimeter

---

[1]) Nach einer Berechnung von Einstein, die er wie die von uns bewiesenen Formeln aus der kinetischen Theorie der Emulsionen abgeleitet hat.

von der Größenordnung eines Zehnmilliardtel ist. Sie wird von der Größenordnung eines Tausendtel für die kleinsten im Mikroskop noch auflösbaren Raumteile. Unabhängig von der Gasdichte wird diese mittlere Abweichung z. B. ungefähr 10% betragen, wenn das betrachtete Volumen 60 Moleküle enthält[1]).

Dieselbe müßte an verdünnten Emulsionen leicht meßbar, und damit die Theorie beweisbar sein[2]).

81. Kritische Opaleszenz. — Smoluchowski hat sich aber nicht auf den Fall sehr verdünnter Substanzen beschränkt, sondern es ist ihm später in einer höchst wichtigen Abhandlung[3]) gelungen die mittlere Dichteschwankung für irgend ein Medium zu berechnen, und er hat bewiesen, daß die Schwankungen, obgleich es sich dabei um kondensierte Medien handelt, in unter dem Mikroskop erkennbaren Räumen wahrnehmbar werden, sobald das Medium in einem dem kritischen[4]) nahen Zustand ist. Es ist ihm damit gelungen, die rätselhafte Opaleszenz[5]) zu erklären, die stets in Medien, die dem kritischen Zustande nahe sind, auftritt.

[1]) Ich hatte gehofft, durch Beobachtung verdünnter Lösungen fluoreszierender Stoffe diese Schwankungen beobachten zu können. Ich habe aber feststellen müssen, daß diese Stoffe durch die beleuchtenden Lichtstrahlen zerstört werden, die Fluoreszenz verrät eben eine chemische Reaktion (Ann. de Physique 1918).

[2]) Svedberg hat sich tatsächlich davon überzeugen können, daß die Formel für verdünnte Emulsionen von Gummigutt anwendbar ist (Ztschr. physik. Chem. 1910).

[3]) Acad. des Sec. de Cracovie. Dez. 1907.

[4]) Man weiß, daß es für jedes Medium eine Temperatur gibt, oberhalb welcher man das Medium durch Druck nicht verflüssigen kann, die kritische Temperatur (31° für Kohlendioxyd) und ebenso einen Druck, oberhalb dessen man ein Gas durch Abkühlung nicht verflüssigen kann, den kritischen Druck (71 Atmosphären für Kohlendioxyd). Ein Medium befindet sich im kritischen Zustande, wenn es unter dem kritischen Drucke bei der kritischen Temperatur angekommen ist. In dem Punkte, welcher diesem kritischen Zustande entspricht, hat die Isotherme, die mit den Koordinaten p, v und T gezeichnet ist, einen Wendepunkt, in welchem die Tangente der Volumenachse parallel ist (es ist also $\frac{\delta p}{\delta v}$ in diesem Punkte Null und die Kompressibilität y ist unendlich groß).

[5]) Eine Flüssigkeit opalesziert, wenn ein Lichtbündel in derselben sichtbar ist, wie in Seifenwasser oder in mit feinem Rauche erfüllter Luft. Dieses Licht unterscheidet sich von Fluoreszenzlicht darin, daß es bei der spektroskopischen Untersuchung keine Farben erkennen läßt, die nicht in dem beleuchtenden Strahlenbündel enthalten wären, obgleich seine Farbe im allgemeinen infolge einer Änderung in den Intensitätsverhältnissen mehr blau ist. (Es unterscheidet sich auch darin, daß es vollkommen polarisiert ist, so daß es nicht mehr in das im rechten Winkel zum einfallenden Strahle beobachtende Auge gelangt, wenn es durch einen richtig orientierten Analysator gesendet wird.)

Diese absolut beständige Opaleszenz stellt einen stationären Zustand feinster Heterogeintät in dem Medium dar. Smoluchowski definiert denselben durch die Größe der Kompressibilität (welche im kritischen Punkt selbst unendlich ist), so daß benachbarte Stellen mit bedeutend abweichenden Dichten trotzdem fast im Gleichgewicht miteinander sind. Infolgedessen bilden sich dank der Molekularbewegung leicht an verschiedenen Stellen dichte Molekülschwärme mit unscharfen Umrissen, die sich nur langsam wieder zerteilen, während an anderen Stellen sich neue bilden. Diese Schwärme verursachen die Opaleszenz, da sie das Licht seitlich ablenken.

Die Theorie zeigt zunächst genau, daß weit vom kritischen Punkte entfernt das mittlere Quadrat der Schwankung im Volumen φ ausgedrückt werden kann durch die Formel:

$$-\frac{RT}{N}\frac{I}{\varphi v_0}\frac{\partial v}{\partial p},$$

$w_0 \frac{\partial v}{\partial p}$ die (isotherme) Kompressibilität und v_0 das spezifische Volumen des Mediums bedeuten. Aber die Gültigkeit der Formel hört in der Nähe des kritischen Punktes auf, und die Theorie ergibt für den mittleren absoluten Wert der Schwankung in dem Volumen, welches bei gleichförmiger Verteilung n_0 Moleküle enthalten sollte, ungefähr den veziproken Wert der vierten Wurzel dieser Zahl n_0 und zwar unabhängig von der Natur des Mediums. Das macht in einem Würfel, welcher 10^8 Moleküle enthält, 2%. Bei den meisten Medien im kritischen Zustande ist die Seite eines solchen Würfels von der Größenordnung eines Mikrons. Die Heterogenität ist also viel ausgesprochener als in einem Gas und man begreift, das die Opaleszenz, welche in Wirklichkeit immer mehr oder weniger vorhanden ist, sehr bemerkbar werden kann.

82. Experimentelle Prüfung der Theorie der Schwankungen. — Hat man einmal die osmotische Kompressibilität einer konzentrierten Emulsion, die man als ein Medium mit sichtbaren Molekülen betrachten kann, nach dem Gesetze der Konzentrationsabnahme mit der Höhe[1]) bestimmt, so kann man prüfen, ob die Schwankungen in einer bestimmten Höhenlage die Smoluchowskische Formel, in der N vorkommt, bestätigen; und das ergibt eine Methode zur Messung von N. Diese Methode wurde von R. Costantin ersonnen, und seine vorläufigen Messungen ergaben den Wert $60 \cdot 10^{22}$.

Bezüglich der katischen Opaleszenz hätte die Theorie vervollständigt werden müssen, um das zerstreute Licht berechnen zu können (Keesom).

---

[1]) J. Perrin (Compt. verd. **158**, 1914); R. Costantin (ebenda, 16).

Eine Theorie von Rayleigh ermöglicht die Menge des von einem kleinen durchsichtigen Teilchen zerstreuten Lichtes in einem gegebenen Bündel von Beleuchtungsstrahlen zu ermitteln, wenn es in einem Medium von anderen Brechungsvermögen suspendiert ist. Diese Zerstreuung ist um so größer, je stärker brechbar das einfallende Licht ist. Für weißes Licht wird dann das zerstreute Licht bläulich sein. Das ist in der Tat der Fall.

Genauer gesprochen ist, solange die Größe des beleuchteten Teilchens als klein gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes angesehen werden kann, die Intensität des zerstreuten Lichtes umgekehrt proportional der 4. Potenz dieser Wellenlänge, aber proportional dem Quadrate des Volumens des Teilchens und dem Quadrate der relativen Änderung des Brechungsindex[1]).

Wenn das Teilchen, welches das Licht ablenkt, aus derselben Substanz wie das umgebende Medium besteht, wie es gerade in dem Falle der Dichteschwankungen zutrifft, so ist diese relative Änderung des Brechungsindex proportional der relativen Änderung der Dichte[2]), d. h. dieser Schwankung $\frac{n-n_0}{n_0}$, deren mittleren quadratischen Wert uns Smoluchowski kennen gelehrt hat. Addieren wir sämtliche Intensitäten, die einzeln von den kleinen Teilchen, aus denen ein beträchtlicher Volumenanteil des Mediums besteht, herrühren, so findet man schließlich für die Intensität i des zerstreuten Lichtes, bezogen auf 1 ccm des Mediums, rechtwinklig zu den einfallenden Strahlen

$$i = \frac{\pi^2}{18} \frac{1}{\lambda^4} \frac{RT}{N} (\mu_0^2 - 1)^2 (\mu_0^2 + 2)^2 \frac{1}{- v_0 \frac{\delta p}{\delta v_0}},$$

es bedeutet μ_0 den (mittleren) Brechungsindex des Mediums für das betrachtete Licht von der Wellenlänge λ (im luftleeren Raume), v_0 das spezifische Volumen dieses Mediums und $\frac{\delta p}{\delta v_0}$ seine reziproke (isotherme) Kompressibilität.

[1]) Diese Intensität ist rechtwinklig zum einfallenden Lichte gegeben durch den Ausdruck

$$2\pi^2 \frac{\varphi^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}\right)^2,$$

in welchem φ das Volumen, λ_0 die Wellenlänge in dem außerhalb des Teilchens befindlichen Medium, μ_0 und μ die Brechungsindizes in diesem Medium und im Teilchen bedeuten.

[2]) Das geht aus dem Lichtbrechungsgesetze (Lorentz) hervor, nach welchem für ein Medium $\frac{1}{d} \frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}$ konstant ist.

Alle in dieser Gleichung vorkommenden Größen sind meßbar bis auf N; sie erlaubt also eine Prüfung der Theorien von Smoluchowski und Keesom durch Vergleich des so gefundenen Wertes für N mit dem schon von uns erhaltenen Werten.

Diese Prüfung ist durch die schönen Messungen möglich geworden, die an Aethylen von Kamerlingh Onnes und Keesom ausgeführt wurden. Die (absolute) kritische Temperatur war $273 + 11{,}18^0$; das Opaleszenzlicht war schon von blauer Farbe bei $11{,}93^0$. Bei dieser Temperatur war das Verhältnis der Intensitäten des Opaleszenzlichtes für dieselbe Intensität des einfallenden Lichtes im Blau und im Gelb (Linien F und D) 1,9, also wenig verschieden von dem Verhältnis 2,13 der 4. Potenzen der Schwingungszahlen dieser zwei Farben.

Die Messungen im gelben Lichte hatten immer bei dieser Temperatur pro ccm des beleuchteten Raumes und für ein einfallendes Licht mit der Intensität 1 eine Intensität der Opaleszenz ergeben, die zwischen 0,0007 und 0,0008 lag. Die Kompressibilität war durch Messungen von Verschaffelt bekannt. Die Formel von Keesom gab sonach für die Avogadrosche Zahl N einen Wert nahe gleich $75 \cdot 10^{22}$ mit einer Annäherung von 15% in sehr guter Übereinstimmung mit dem wahrscheinlichen Werte.

Ähnliche Überlegungen lassen sich auf die Opaleszenz anwenden, die stets in Flüssigkeitsgemischen (Wasser und Phenol beispielsweise) in der Nähe des kritischen Punktes der Mischbarkeit[1]) auftritt.

Die Opaleszenz verrät uns demnach einen stationären Zustand von Schwankungen der Zusammensetzung von einem Punkt zum anderen der Mischung. Die Theorie dieser Schwankungen, die ein wenig schwieriger wie im vorher besprochenen Falle ist, ist von Einstein aufgestellt worden (es vertritt hier der Begriff der Trennungsarbeit der Bestandteile den Begriff der Kompressionsarbeit). Die gefundene Gleichung[2]) erlaubt ebenfalls, vorausgesetzt, daß sie richtig ist, N aus lauter meßbaren Größen abzuleiten, aber hier ist die Bestimmung noch nicht durchgeführt worden.

83. Das Blau des Himmels. — Wir haben in der Nähe des kritischen Punktes die Formeln von Smoluchowski, Keesom und

---

[1]) Bei jeder Temperatur unterhalb 70° ist die Löslichkeit von Wasser und Phenol ineinander begrenzt: es bilden sich zwei flüssige Schichten, die verschieden reich an Phenol sind. Wenn die Temperatur steigt, werden die zwei Flüssigkeitsschichten immer weniger verschieden und bei 70° ist ihr Gehalt an Phenol in allen beiden 36%; dann verschwindet die Trennungsfläche; das ist der kritische Punkt der Mischbarkeit. Bei jeder Temperatur oberhalb dieses Punktes ist die Mischbarkeit vollkommen; zwei Schichten verschiedener Zusammensetzung können miteinander nicht mehr im Gleichgewicht bestehen.

[2]) Ann. Phys. 16, 1572 (1910).

Einstein angewendet. Wir können sie ebensogut auf den Fall einer gasförmigen Substanz anwenden. Wir wollen uns ein reines Gas vorstellen, oder wenigstens eine solche Gasmischung, daß die Komponenten dasselbe Lichtbrechungsvermögen besitzen (wie es bei der Luft der Fall ist). Dann haben die Schwankungen der Zusammensetzung nur einen zu vernachlässigenden Einfluß gegenüber den Dichteschwankungen. In diesem Falle wird nach dem Mariotteschen Gesetz das Produkt $- v_0 \frac{\partial p}{\partial v_0}$ gleich p; da andererseits der Brechungsindex sehr nahe gleich 1 ist, so kann man $\mu_0^2 + 2$ durch 3 ersetzen, und die Keesomsche Gleichung (partiellen Differentialquotient) bekommt die Gestalt

$$i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{RT}{N} \frac{1}{p} (\mu_0^2 - 1)^2.$$

Diese Intensität des seitlich von 1 ccm des Gases ausgestrahlten Lichtes ist außerordentlich klein wegen des geringen Lichtbrechungsvermögens der Gase μ_0^2 ist sehr wenig größer als 1). Cabanes ist es indessen gelungen, das sehr geringe, von einer stark beleuchteten, kleinen Menge eines reinen Gases (Argon) seitlich abgebeugte Licht zu messen. Hierdurch ergibt sich eine neue, genaue Bestimmung von N, welche den Wert **69 . 10**^{22} lieferte.

Andererseits kann die Summe des an einem sehr großen Volumen abgebeugten Lichtes beträchtlich werden, und damit kann man (Einstein) das blaue Licht, welches während des Tages vom Himmel in unser Auge gelangt, erklären. Man findet auf diesem Wege ein Resultat wieder, welches schon von Lord Rayleigh[1]) erhalten worden ist.

Man weiß, daß der Weg eines Lichtstrahles sichtbar wird, wenn er mit Staub erfüllte Luft durcheilt. Die Erscheinung bleibt bestehen, wenn die Stäubchen immer feiner werden, aber das abgebeugte Opaleszenzlicht erhält eine blaue Farbe, weil das Licht kurzer Wellenlänge eine stärkere Beugung erfährt. Außerdem ist es polarisiert nach der Ebene, welche durch den einfallenden Strahl und das Auge des Beobachters bestimmt ist.

Rayleigh nahm an, daß selbst die Moleküle dieselbe Wirkung haben wie der noch im Mikroskop sichtbare Staub, und daß sie die Ursache der blauen Farbe des Himmels seien. In Übereinstimmung mit dieser Hypothese ist auch das Himmelsblau, wenn es rechtwinklig zur Richtung der Sonnenstrahlen beobachtet wird, stark polarisiert. Es ist übrigens auch deshalb unwahrscheinlich anzunehmen, daß es sich hier um eine Lichtbeugung durch Staub schlechthin handelt, da das Blau des Himmels nicht schwächer wird, wenn man sich um 2000 oder 3000 m in der

[1]) Phil. Magaz. **41**, 107 (1871) und **47**, 375 (1899).

Atmosphäre erhebt, also weit oberhalb des allergrößten Teiles des Staubes, welcher die Luft in der Nähe des Erdbodens verunreinigt. Man sieht, daß man hierin ein Mittel hat, die beugenden Moleküle zu zählen, die uns eine gegebene Gegend des Himmels sichtbar machen, und infolgedessen auch ein Mittel, N zu berechnen.

Rayleigh hat sich nun nicht bloß auf diese qualitative Überlegung beschränkt, sondern hat durch Entwickelung der Elastizitätstheorie des Lichtes das Verhältnis zwischen der Intensität der direkten Sonnenstrahlung und der des vom Himmel abgebeugten Lichtes, das nach seiner Theorie vorhanden sein muß, berechnet. Wenn wir uns vorstellen, daß man den Himmel in einer Richtung beobachtete, deren Abstand vom Zenith α sei, und welche mit den Sonnenstrahlen den Winkel β bilde, so müssen die Lichtstärken e und E, die man im Brennpunkte eines Objektivs erhält, welches man einmal nach jener Himmelsgegend, das andere Mal nach der Sonne richtete, für jede Wellenlänge λ in dem Verhältnisse stehen

$$\frac{e}{E} = \pi^3 \omega^2 M \frac{p}{g} \frac{1+\cos^2\beta}{\cos\alpha} \left(\frac{\mu^2-1}{d}\right)^2 \frac{1}{\lambda^4} \frac{1}{N};$$

dabei bedeutet ω den scheinbaren Sonnenhalbmesser, p den Luftdruck und g die Beschleunigung durch die Erdanziehung am Beobachtungsorte, M das Grammol der Luft (28,8 g), $\frac{\mu^2-1}{d}$ das Brechungsvermögen der Luft (Lorentz) und N die Avogadrosche Konstante. Langevin hat dieselbe Gleichung durch Entwicklung einer einfachen elektromagnetischen Theorie wiedergefunden (nur μ^2 ist durch die Dielektrizitätskonstante K ersetzt). Gleichgültig, von welcher der beiden Theorien man ausgeht, man erhält stets die vorstehende Formel, wenn man die Intensitäten des von den einzelnen Molekülen (die man sich vollkommen unregelmäßig verteilt denken muß) abgebeugten Lichtes addiert.

Ebenfalls genau dieselbe Formel (für $\beta = 90^0$) erhält man, wenn man die Keesomsche Formel, worauf Einstein hingewiesen hat, anwendet.

Man sieht, daß das äußerste Violett des Spektrums 16 mal so stark abgebeugt werden muß als das äußerste Rot (dessen Wellenlänge zweimal so groß ist), und das stimmt sehr gut mit der Farbe des Himmels überein (welche keine andere Hypothese bisher hat erklären können).

Die vorstehende Formel gibt keine Rechenschaft von dem von dem Boden reflektierten Lichte. Der Glanz des Himmels würde durch einen vollkommen reflektierenden Erdboden verdoppelt werden (es würde das dasselbe sein, als wenn man den Himmel durch eine zweite Sonne erleuchtete). Bei einem mit Schnee oder Nebel bedeckten Boden ist das

Reflexionsvermögen fast genau 0,7 und der Glanz des Himmels ist 1,7 mal so groß als der von der Sonne allein herrührende.

Die experimentelle Prüfung muß in genügender Höhe ausgeführt werden, um die durch Staub (Rauch, Tröpfchen usw.) bedingten Störungen zu vermeiden. Den ersten Versuch einer solchen Prüfung hat Lord Kelvin nach alten Untersuchungen von Sella unternommen, welcher auf dem Gipfel des Monte Rosa durch Vergleich des Sonnenglanzes in Höhe von 40^0 mit dem Glanze des Himmels im Zenith ein Verhältnis von 5000000 fand. Daraus ergibt sich für $N \cdot 10^{-22}$ (wenn man sich von der Unbestimmtheit der Wellenlänge Rechenschaft gibt) ein zwischen 30 und 150 liegender Wert. Die Größenordnung ist also in groben Zügen dieselbe.

Bauer und Moulin[1]) haben mit einem für spektrophotometrischen Vergleich eingerichteten Apparate einige Messungen auf dem Mont Blanc bei einem leider wenig günstigen Himmel ausgeführt. Der Vergleich ergibt (für Grün) für $N \cdot 10^{22}$ Zahlen, die zwischen 45 und 75 liegen.

Spätere bemerkenswerte Messungen von Fowle[2]) haben den Wert 60 ergeben. Es ist daher nicht mehr zweifelhaft, daß die Theorie von Lord Rayleigh sich bestätigt, und daß das Blau des Himmels eine derjenigen Erscheinungen ist, durch welche sich unseren Meßwerkzeugen die diskontinuierliche Beschaffenheit der Materie zu erkennen gibt. Es muß aber in Anbetracht der von Fowle erreichten Genauigkeit eine Korrektion an der Theorie angebracht werden, indem man den Umstand berücksichtigt, daß die Moleküle der Luft, weil sie anisotrop sind, das Licht unvollständig polarisieren (Strutt). Die von Cabanes angebrachte Korrektion führt zu dem Werte $\mathbf{65} \cdot 10^{22}$ für N.[3])

84. Chemische Schwankungen. — Wir haben bisher noch nicht versucht, eine kinetische Theorie der chemischen Reaktionen aufzustellen; ohne eine vorgefaßte Meinung in dieser Richtung aussprechen

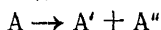
[1]) Gefallen 1914.

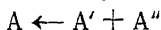
[2]) Astrophysical Journ. 1914.

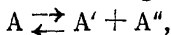
[3]) Sehr genaue Messungen über das Himmelsblau unter günstigsten atmosphärischen Verhältnissen hat Dember auf dem Pik von Teneriffa durchgeführt. (Ann. Phys. [4] 49, 599, 1916.) Die Versuchsresultate sind deshalb besonders zuverlässig, weil Dember die Loschmidtsche Zahl n aus dem Extinktionskoeffizienten des kurzwelligen Sonnenlichtes mit Hilfe eines lichtelektrischen Spektralphotometers bestimmte und damit die in die früheren Messungen mit eingehende Reflexion des Lichtes durch den Erdboden aus der Rechnung ausschaltete. Er fand so für n umgerechnet auf 0^0 und 760 mm Druck den Wert $2{,}89 \cdot 10^{19}$, das ist für N den Wert $65{,}7 \cdot 10^{22}$. Dieser steht also in denkbar bester Übereinstimmung mit den von Cabanes nach den Fowleschen Messungen korrigierten Werte. (Anm. d. Herausgebers.)

zu wollen, dürfte es doch nützlich sein, einige einfache Bemerkungen zu machen.

Wir wollen uns darauf beschränken, uns zwei Arten von besonders wichtigen und einfachen Reaktionen vorzustellen, aus denen sich schließlich durch Addition oder Wiederholung alle Reaktionen ableiten lassen. Das ist auf der einen Seite die Dissoziation oder Trennung eines Moleküls in einfachere Moleküle oder in Atome (z. B. J_2 in 2 J; N_2O_4 in 2 NO_2; PCl_5 in $PCl_3 + Cl_2$ usw.), die man durch das allgemeine Symbol

$$A \rightarrow A' + A''$$

ausdrücken kann und andererseits der umgekehrte Vorgang, der Aufbau von Molekülen, welcher durch das Symbol

$$A \leftarrow A' + A''$$

wiedergegeben werden kann. Wenn bei gegebener Temperatur zwei entgegengesetzt verlaufende Reaktionen sich genau das Gleichgewicht halten:

$$A \rightleftarrows A' + A'',$$

so daß in jedem unseren Meßwerkzeugen zugänglichen Raume die Mengenverhältnisse der Komponenten dieselben bleiben, so sagen wir, daß ein chemisches Gleichgewicht herrscht, daß kein Vorgang mehr stattfindet.

In Wirklichkeit aber dauern die beiden Reaktionen fort, und in jedem Augenblicke zerfällt an gewissen Stellen eine ungeheure Anzahl von Molekülen A, während an anderen Stellen eine äquivalente Menge sich wieder bildet. Ich glaube nicht, daß man darüber Zweifel hegen kann, daß man bei genügender Vergrößerung imstande wäre, in mikroskopischen Räumen unaufhörliche Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung wahrzunehmen. Das chemische Gleichgewicht ist ebenso wie das physikalische nur eine Täuschung, welche einem stationären Zustande von Umwandlungen, die sich gegenseitig aufheben, entspricht.

Eine quantitative Theorie dieser chemischen Brownschen Bewegung ist noch nicht entwickelt worden[1]), aber selbst qualitativ hat die kinetische Auffassung des Gleichgewichtes große Dienste geleistet. Sie ist die feste Grundlage alles dessen, was sich in der chemischen Mechanik auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bezieht (Gesetz der Massenwirkung).

85. Schwankungen der molekularen Orientierung. — In dieselbe Gruppe von Erscheinungen wie die Brownsche Bewegung und die Schwankungen der Dichte und Zusammensetzung gehört eine be-

[1]) Inzwischen ist eine quantitative Behandlung derselben von Svedberg veröffentlicht worden. Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik. 8. No. 36. (Anm. des Herausgebers.)

merkenswerte Erscheinung, welche Mauguin im Laufe seiner schönen Untersuchungen über flüssige Kristalle entdeckt hat.

Man weiß seit den bekannten Arbeiten von O. Lehmann, daß es Flüssigkeiten gibt, welche in optischer Hinsicht, wenn sie sich im Gleichgewicht befinden, die Symmetrie einachsiger Kristalle zeigen, so daß eine dünne Schicht einer dieser Flüssigkeiten, wenn sie unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols beobachtet wird, hell erscheint außer in dem Falle, daß die kristallinische Orientierung der Flüssigkeit den Strahlen parallel gerichtet ist, die das Präparat durcheilen. Indessen bemerkt man, wenn dieses Licht sehr stark ist, daß die Auslöschung bei dieser Orientierung nicht ganz vollkommen ist, sondern daß eine unaufhörliche Schwankung, ein Funkeln an allen Punkten des Gesichtsfeldes stattfindet, welches ein schwaches, schnell von Ort zu Ort und Augenblick zu Augenblick[1]) wechselndes Licht gibt. Mauguin hat sofort die Erscheinung der Brownschen Bewegung an die Seite gestellt, und es erscheint in der Tat schwierig, sie anders als durch die Molekularbewegung zu erklären. Dieselbe verschiebt ohne Unterlaß und unregelmäßig die Achsen der Moleküle aus ihrer Gleichgewichtslage. Analoge Schwankungen müssen in der Magnetisierung ferromagnetischer Stoffe vorhanden sein. Ohne Zweifel werden sich die Theorie des Ferromagnetismus (P. Weiß) und die der flüssigen Kristalle aufeinander zurückführen lassen.

[1]) Diese Erscheinung ist leicht am Paraazoxyanisol zu beobachten, wenn man dasselbe in dünner Schicht zwischen zwei sehr reinen Glasplättchen einschließt (welche das Präparat so orientieren, daß die Kristallachse senkrecht zur Oberfläche der Plättchen steht) und die Temperatur zwischen 138° und 165° hält (oberhalb dieser Temperaturen findet eine Zustandsänderung statt).

Kapitel VI.

DAS LICHT UND DIE QUANTEN.

Der schwarze Körper.

86. Jeder vollkommen mit Materie umschlossene Raum von gleichmäßiger Temperatur ist voll Licht[1]), welches sich in statistischem Gleichgewicht befindet. — Wenn ein Medium ein Gefäß füllt, so verschiebt die Molekularbewegung, welche um so lebhafter ist, je höher die Temperatur steigt, die thermischen Wirkungen von Ort zu Ort, und der Grad dieser Bewegung ist ein Maß der Temperatur, wenn einmal das Gleichgewicht erreicht ist. Wir wissen aber auch, daß selbst in Abwesenheit jeglicher Materie die Temperatur des Raumes innerhalb eines geschlossenen, isothermen (d. h. überall gleichmäßige Temperatur besitzenden) Gefäßes eine bestimmte physikalische Bedeutung behält; wir wissen, daß ein Thermometer schließlich stets dieselbe Temperaturangabe macht (d. h. denselben Endzustand erreicht), an welcher Stelle des Raumes es sich auch befindet, wenn die undurchsichtigen Gefäßwände von siedendem Wasser umgeben sind, gleichgültig, ob das Gefäß irgendwelches Medium enthält, oder ob es vollkommen leer ist. Die Einwirkung auf das Thermometer ist in diesem letzten Fall nur durch Strahlung möglich, die von den einzelnen Punkten der Gefäßwände ausgeht.

Diese Strahlung kann sichtbar oder unsichtbar sein, je nach der Temperatur der Umgebung (Eis, siedendes Wasser oder weißglühender Ofen), aber diese Sichtbarkeit, die nur für uns eine Bedeutung hat, kann nicht als eine wesentliche Eigenschaft der Strahlung angesehen werden, welche im allgemeinen Sinne des Wortes Licht ist und den leeren Raum mit der unveränderlichen Geschwindigkeit von 300000 km pro Sekunde durcheilt.

Wenn wir betonen, daß die Gefäßwände geschlossen und undurchsichtig sind, so verstehen wir das so, daß kein thermischer Einfluß durch

[1]) Bei uns wird wohl meist der Ausdruck „Strahlung" gebraucht. (Anm. des Herausgebers.)

Strahlung zwischen zwei Objekten, von denen sich das eine innerhalb, das andere außerhalb des Gefäßes befindet, stattfinden kann[1]). Unter dieser Bedingung erreicht und behält ein innerhalb des Gefäßes befindliches Thermometer einen unveränderlichen, wohldefinierten Zustand. Das beteutet übrigens nicht, daß nun in der Gegend, in der sich das anzeigende Thermometer befindet, nichts mehr vor sich geht; denn diese Gegend empfängt fortwährend Strahlen, die von den Gefäßwänden ausgesendet werden. Aber die Konstanz der Angabe des empfangenden Instrumentes beweist uns, daß diese Gegend ihre Eigenschaften nicht mehr ändert, da sie sich in einem stationären Zustande befindet.

Dieser stationäre Zustand eines Raumes, den fortwährend und in allen Richtungen Licht durchdringt, ist in Wahrheit ein Zustand, der von äußerst schnellen Änderungen beherrscht ist, deren Einzelheiten bezüglich der Räume und Zeitdauer, die unseren Meßwerkzeugen zugänglich sind, uns ebenso entgehen wie die übrigens viel gröbere Bewegung der Moleküle eines im Gleichgewicht befindlichen Mediums. Man kann tatsächlich in vieler Hinsicht die zwei Arten von stationären Zuständen, welche das von uns eingehend studierte, thermische Gleichgewicht eines Mediums und das thermische Gleichgewicht des Lichtes, dessen Begriff ich im folgenden erklären werde, darstellen.

Ich habe daran erinnert, daß an jedem Punkte im Innern eines geschlossenen Hohlraumes, dessen Wände eine bestimmte Temperatur haben, ein Thermometer unverändert die Temperatur anzeigt, welches es in Berührung mit dessen Wänden selbst angeben würde. Es bleibt sich dabei gleich, ob die Wände aus Porzellan oder Kupfer bestehen, ob der Raum groß oder klein ist, ob er eine prismatische oder kugelförmige Gestalt besitzt. Oder allgemeiner, welche Art der Untersuchung wir auch anwenden, so entdecken wir doch absolut keinen Einfluß der Natur, der Größe oder der Form des Gefäßes auf den stationären Zustand der Strahlung in jedem Punkte. Der Zustand ist vollkommen bestimmt durch die Temperatur innerhalb des Raumes.

Daraus folgt, daß alle Richtungen, die durch einen Punkt gehen, gleichwertig sind. Es würde vollkommen ohne Wirkung sein, wenn wir Linsen oder Spiegel von irgendwelcher Form im Innern eines weißglühenden Ofens anbrächten; weder die Temperatur noch die Farbe würden sich an irgendeiner Stelle ändern, und es würden keine Bilder erzeugt

---

[1]) Es ist einleuchtend, daß man das von außen kommende Licht durch Linsen auf ein Thermometer, welches in einer Höhlung eines durchsichtigen Eisblockes angebracht ist, konzentrieren und dadurch bewirken könnte, daß das Thermometer eine ganz beliebige Temperatur anzeigt.

werden. Oder, wenn man lieber will, der Bildpunkt eines Punktes der Wand würde sich durch keine Eigenschaft von irgendeinem anderen Punkte im Innern des Ofens unterscheiden. Ein Auge, welches die Temperatur der Umgebung aushalten könnte, würde kein Objekt, keinen Umriß unterscheiden können und würde nur eine allgemeine gleichmäßige Helligkeit wahrnehmen.

Eine andere notwendige Folgerung des Bestehens eines stationären Zustandes besteht darin, daß die Dichte W des Lichtes (d. h. die Energiemenge, welche in einem ccm enthalten ist) für jede Temperatur einen wohldefinierten Wert hat. Ebenso ist, wenn man sich innerhalb des Raumes ein ebenes Flächenstück von 1 qcm Größe vorstellt, die Lichtmenge, welche in einer Sekunde dieses Flächenstück, nehmen wir an von der linken nach der rechten Seite eines mit dem Gesicht nach innen gerichteten, entlang diesem Flächenstück liegenden Beobachters durchstrahlt, in jedem Augenblick gleich der Lichtmenge, welche in derselben Zeit in entgegengesetzter Richtung hindurchgeht, und gleich einem bestimmten Werte E, welcher proportional der Dichte W des im Gleichgewicht bei dieser Temperatur befindlichen Lichtes ist. Oder wenn man die Sache zahlenmäßig ausdrückt, sieht man durch eine einfache Summierung, daß E, wenn man mit c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet, gleich ist $\frac{Wc}{4}$. Es ist schließlich klar, daß bei aller Strenge der Rechnung die Lichtmengen E oder W Schwankungen erleiden (die allerdings für die Größenbegriffe, mit denen wir uns hier beschäftigen, zu vernachlässigen sind).

87. Schwarzer Körper. — Gesetz von Stefan. — Man kommt leicht zur Kenntnis der Lichtdichte, welche im Gleichgewichte in einem isothermen Raume herrscht, wenn man in der Gefäßwand dieses Raumes eine kleine Öffnung anbringt und die Strahlung untersucht, die durch diese Öffnung aus dem Innern austritt. Wenn die Öffnung klein genug ist, so ist die Störung, die in der inneren Strahlung hervorgerufen wird, zu vernachlässigen. Die Lichtmenge, welche in einer Sekunde durch die Öffnung von der Oberfläche s austritt, ist einfach die Menge E . s, welche in derselben Zeit irgendeine Oberfläche der Wand von derselben Größe trifft.

Natürlich ist keine Richtung des austretenden Strahles bevorzugt. Wenn man nämlich durch die Öffnung sieht, so kann man im Innern keine Einzelheit der Gestalt nach unterscheiden, sondern man hat einzig den Eindruck eines leuchtenden Raumes, welcher nichts erkennen läßt. Man weiß in der Tat sehr gut, daß es, wenn man durch eine zu kleine Öffnung in einen hellglühenden, mit geschmolzenem Metall gefüllten Tiegel hineinsieht, unmöglich ist, die Flüssigkeitsoberfläche zu sehen. Es

beschränkt sich das nicht nur auf die tiefen Temperaturen, daß man im Innern eines Ofens nichts erkennen kann.

Man kann übrigens auch ebensowenig bei hohen als bei tiefen Temperaturen das Innere des Ofens wesentlich (z. B. um eine Gestalt sichtbar zu machen) durch einen Lichtstrahl beleuchten, der von außen durch die kleine Öffnung ins Innere tritt. Wenn dieses Hilfslicht eingetreten ist, wird es sich durch fortwährende Reflexion an den Wänden derart erschöpfen, daß keine Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, daß es in wesentlicher Stärke durch die sehr klein angenommene Öffnung wieder austritt. Man muß deshalb diese Öffnung als vollkommen schwarz bezeichnen, wenn wir uns als wesentliches Merkmal eines schwarzen Körpers das vorstellen, daß er nichts von dem Lichte zurückgibt, welches er empfangen hat. Das Emissionsvermögen des so definierten schwarzen Körpers ist dann das oben betrachtete Produkt sE.

Wenn wir uns zwei schwarze Körper dieser Art mit den Temperaturen T und t, von denen einer als Kalorimeter fungiert, einander gegenübergestellt denken, so ist es nunmehr nicht sehr schwer zu verstehen, wie man den Überschuß an Energie, welche von dem warmen auf den kalten Körper übergeht, über die, welche vom kalten auf den warmen übergeht, messen kann. Man hat so beweisen können (und das ist das Gesetz von Stefan), daß das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur ist,

$$E = \sigma T^4,$$

wobei man den Koeffizienten als die „Stefansche Konstante“ bezeichnet.

Man sieht, wie schnell das Emissionsvermögen größer wird, wenn die Quelle sich erwärmt: verdoppelt man die Temperatur, so vergrößert sich die ausgestrahlte Energie auf das 16fache.

Dieses Gesetz ist für einen großen Temperaturbereich bestätigt worden (von der Temperatur der flüssigen Luft bis zu der des Schmelzpunktes des Eisens); infolge theoretischer Gründe, deren Besprechung hier zu weit führen würde, ist man geneigt, es als vollkommen exakt und nicht nur als angenähert gültig anzusehen.

Man kann den Wert der Stefanschen Konstanten leicht berechnen, wenn man sich daran erinnert, daß in einer Gefäßwand, welche von schmelzendem Eise umgeben ist, jeder Quadratzentimeter der schwarzen Oberfläche, welche die Temperatur siedenden Wassers besitzt, in 1 Minute ungefähr 1 Kalorie mehr verliert als empfängt (genauer 1,05 Kalorien, oder $1{,}05 \cdot 4{,}18 \cdot 10^7$ Erg in 60 Sekunden). Das macht in cm . g . Sek. = Einheiten

$$\frac{1,05 \,.\, 4,18 \,.\, 10^7}{60} = \sigma\,(373^4 - 273^4)$$

als für σ den Wert $6,3 \,.\, 10^{-5}$.

Die Lichtdichte im thermischen Gleichgewichte bei der Temperatur T, welche dem Emissionsvermögen E proportional ist, ist also proportional T^4 und ist gleich $4\frac{\sigma}{c}T^4$, also $4\,\frac{6,3\,.\,10^{-5}}{3\,.\,10^{10}}T^4$ oder $8,4 \,.\, 10^{-15}\,T^4$. Ist sie auch außerordentlich klein bei gewöhnlicher Temperatur, so steigt sie doch sehr schnell. Endlich wächst die spezifische Wärme des leeren Raumes (d. h. die Wärme, welche nötig ist, um die Temperatur der in einem Kubikzentimeter enthaltenen Strahlung um 1^0 zu steigern) proportional der 3. Potenz der absoluten Temperatur[1]).

88. Zusammensetzung des von einem schwarzen Körper ausgesendeten Lichtes. — Man kann das zusammengesetzte Licht, welches aus einer Öffnung in der Wand eines isothermen Gefäßes austritt, durch ein Prisma, oder besser im Spalt eines Spektroskopes auffangen. Man sieht dann, daß dieses Licht sich stets wie eine Übereinanderlagerung einer ununterbrochenen Reihe von einfachen, monochromatischen Lichtstrahlen verhält, von denen jeder eine bestimmte Wellenlänge besitzt und in dem Apparat ein Bild des Spaltes erzeugt. Die Aufeinanderfolge dieser Bilder (oder Spektralstrahlen) zeigt keine Unterbrechung und bildet ein kontinuierliches, leuchtendes Band, welches das Spektrum des untersuchten schwarzen Körpers darstellt. (Es ist klar, daß dieses Spektrum nicht nur auf den sichtbaren Teil beschränkt ist, sondern auch einen infraroten und ultravioletten Teil besitzt.

Es ist dann leicht, mit Hilfe eines Schirmes in einen schwarzen Körper, welcher als Kalorimeter fungiert, nur die Energie eintreten zu lassen, welche einem engbegrenzten Teile des Spektrums entspricht, bei dem die Wellenlängen zwischen den Werten λ und λ' liegen. Die empfangene Energiemenge Q dividiert durch $\lambda' - \lambda$ wird dann einem Grenzwerte $\mathfrak{J}$ zustreben, wenn durch Einengung des Spektrumteiles λ' dem Werte λ zustrebt. Dieser Grenzwert $\mathfrak{J}$ definiert die Intensität des Lichtes von der Wellenlänge λ im Spektrum des schwarzen Körpers. Tragen wir die Wellenlängen als Abszissen und diese Intensitäten als Ordinaten auf, so erhalten wir die Kurve der Gesamtenergieverteilung des Spektrums in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Auf diese Weise hat man schon lange festgestellt, daß die Intensität, welche für das äußerste Infrarot und

[1]) Das ist nichts weiter als der Differentialquotient von W nach T, welcher gleich $33,6 \,.\, 10^{-15} \,.\, T^3$ ist; bei einer Temperatur von 10000000^0 (im Zentrum der Sonne?) würde er von der Größenordnung der spezifischen Wärme des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur sein.

das äußerste Ultraviolett zu vernachlässigen ist, stets ein Maximum besitzt, dessen Lage sich mit der Temperatur ändert, so daß es in dem Maße nach kleinen Wellenlängen (d. i. nach dem Ultraviolett) rückt, als die Temperatur des untersuchten schwarzen Körpers steigt.

Das sind bis jetzt alles nur qualitative Angaben. Von Wien ist ein genaues Gesetz aufgefunden worden; es ist ihm gelungen nachzuweisen, daß die Prinzipien der Thermodynamik, ohne zwar das gesuchte Gesetz zu geben, doch wenigstens die von vornherein möglichen Formen des Gesetzes stark einschränken. Nach diesen Überlegungen, deren Auseinandersetzung zu weit führen würde, hängt das Produkt der Intensität mit der 5. Potenz der Wellenlänge nur von dem Produkt λ T dieser Wellenlänge mit der absoluten Temperatur ab:

$$\mathfrak{J} = \frac{1}{\lambda^5} f(\lambda T),$$

wo f eine Funktion bedeutet, die noch zu ermitteln ist. Hieraus folgt, daß die Kurve der Energieverteilung, wenn sie für eine bestimmte Temperatur ein Maximum besitzt, auch für jede andere ein solches haben muß, und daß die Stellung des Maximums in umgekehrtem Verhältnis mit der absoluten Temperatur sich verschieben muß

$$\lambda_M T = \lambda'_M T' = \text{Konst.}$$

Der Versuch hat tatsächlich gezeigt, daß dieses Produkt $\lambda_M T$ konstant ist, und daß man genau

$$\lambda_M T = 0{,}29$$

erhält, so daß bei 2900^0 (einer Temperatur, die wenig unter der des elektrischen Flammenbogens liegt) das Intensitätsmaximum bei einer Wellenlänge von 1 μ, also noch im Infrarot, liegt. Bei einer doppelt so hohen Temperatur, ungefähr 6000^0 (der Temperatur des schwarzen Körpers, bei der dieser an die Stelle der Sonne gesetzt, uns genau so viel Licht wie diese zusenden würde), befindet sich das Maximum im Gelb.

Die Stellung des Maximums ist somit bestimmt. Man kann noch aus der Wienschen Gleichung ableiten, daß die maximale Intensität der 5. Potenz der absoluten Temperatur proportional ist, also z. B. 32 mal so groß bei 2000^0 als bei 1000^0.

Es bleibt nun noch übrig, die Gestalt der Funktion f zu erhalten. Viele Physiker haben das ohne Erfolg versucht. Endlich hat Planck einen Ausdruck vorgeschlagen, welcher allen Messungen[1]) in einem Bereiche der Temperaturen 1000^0 bis 2000^0 (absolute Temperatur) und der

[1]) Lummer, Kurlbaum, Paschen, Rubens (äußerstes Infrarot) Warburg und noch andere haben diese schönen und schwierigen Messungen durchgeführt.

Wellenlängen 60 bis 0,5 μ gerecht wird. Die Plancksche Gleichung kann in der Form geschrieben werden:

$$\mathfrak{J} = \frac{C_1}{\lambda^5} \quad \begin{matrix} 1 \\ \frac{C_2}{\lambda T} \end{matrix}$$

C_1 und C_2 sind zwei Konstanten, e ist die Basis des natürlichen Logarithmus (ungefähr = 2,72).

89. Die Quanten. — Die von Planck (1901) gefundene Formel bedeutet einen hervorragenden Markstein in der Geschichte der Physik. Sie hat ganz neue und auf den ersten Blick seltsame Anschauungen über die periodischen Erscheinungen zur Folge gehabt.

Die von einem schwarzen Körper ausgesendeten Strahlen sind, wie wir gesehen haben, mit denen identisch, welche im isothermen Raume selbst in jedem Augenblicke einen Querschnitt passieren, welcher gleich dem der Öffnung in der Gefäßwand ist. Auf diese Weise hat man durch Bestimmung der spektralen Zusammensetzung des ausgesendeten Lichtes zugleich auch die Zusammensetzung des im statistischen Gleichgewichte befindlichen Lichtes gefunden, welches den isothermen Raum erfüllt.

Um theoretisch diese Zusammensetzung zu finden, wollen wir uns zunächst daran erinnern, daß nach einer heute wohl kaum mehr bestrittenen Hypothese jedes monochromatische Licht aus elektrischen und magnetischen Wellen besteht, welche durch die oszillatorische Verschiebung elektrischer Ladungen in der Materie ausgesendet werden[1]. Umgekehrt kann infolge von Resonanz ein elektrisch schwingender Körper (in dem die bewegliche elektrische Ladung durch das elektrische Feld der Wellen, welche ihn nach und nach treffen, in Vibration versetzt wird) solches Licht absorbieren, welches genau dieselbe Periode wie der schwingende Körper besitzt.

Wir wollen uns nun in einem isothermen Raume eine große Zahl von identischen, linear schwingenden Körper vorstellen (z. B. die auf gelbes Licht eingestimmten Natriumatome, welche, wie allgemein bekannt ist, in einer Flamme von kochsalzhaltigem Alkohol erzeugt werden.) Für diese Periode muß das Licht, welches den Raum erfüllt, in statistischem Gleichgewichte mit diesen Resonatoren sein, da es ihnen während jeder sehr kurzen Dauer ebensoviel Energie erteilt, als es empfängt. Planck fand dann, daß nach den elektrodynamischen Gesetzen, wenn E die mittlere

---

[1]) Sowohl das elektrische als das magnetische Feld in einem Punkte der Welle liegt ständig in der an die Welle angelegten Tangentialebene (die Lichtschwingungen sind transversal) und beide stehen zueinander im rechten Winkel.

Energie der schwingenden Körper bedeutet, die Lichtdichte w für die Wellenlänge λ proportional E ist und genau durch die Gleichung gegeben ist

$$w\lambda = \frac{}{\lambda^4}\, E;$$

so daß die mittlere Energie E der schwingenden Körper außerordentlich klein werden muß, wenn die Frequenz sehr groß wird, wenn anders mit diesem Resultat die Ergebnisse des Versuches übereinstimmen sollen, daß die Strahlungsdichte bei sehr kurzen Wellen unendlich klein ist.

Nun müssen die schwingenden Körper, welche im thermischen Gleichgewicht mit der Strahlung sind, ebensogut auch im thermischen Gleichgewicht mit einem Gase sein, welches bei der betrachteten Temperatur den Raum erfüllen würde. Mit anderen Worten, die mittlere Energie der Schwingung muß derjenigen gleich sein, welche sich ergäbe, wenn sie nur durch die Stöße der Gasmoleküle unterhalten würde. Für den Fall, daß die Schwingungsenergie einer kontinuierlichen Änderung fähig ist, würde, wie wir schon (43) Gelegenheit hatten auseinanderzusetzen, die kinetische Energie der Schwingung im Mittel gleich $\frac{1}{2}\frac{R}{N}T$ sein, d. i. gleich dem dritten Teil der kinetischen Energie eines Gasmoleküls; d. h., sie würde unabhängig von der Periode sein: die Strahlungsdichte würde dann unendlich werden für sehr kleine Wellenlängen, und das ist durchaus falsch.

Man muß also annehmen, daß die Energie jedes schwingenden Körpers in diskontinuierlicher Weise sich ändert. Planck hat zu dem Ende angenommen, daß sie sich in gleichen Quanten ändert, so daß jeder schwingende Körper stets eine ganze Zahl von Energieatomen, Energieteilchen enthält. Der Wert E dieses Energieteilchens würde dann nicht von der Natur des schwingenden Körpers abhängen, sondern von seiner Frequenz ν (Anzahl Schwingungen in der Sekunde) und wäre ihr proportional (würde z. B. 10 mal so groß sein, wenn die Frequenz 10 mal so groß ist); E wäre dann gleich h ν, wenn h eine allgemein giltige Konstante ist (Plancksche Konstante).

Wenn man diese Hypothesen macht, die zunächst merkwürdig erscheinen[1]), so ist es durchaus nicht richtig, wenn man sagt, daß die

[1]) Gegenwärtig sind gleichwertige aber dem Verständnis leichter zugängliche Hypothesen aufgestellt worden: 1. Es gibt für jedes Atom eine Stufenfolge von stationären Konfigurationen, denen keine Strahlung innewohnt; 2. der Übergang einer Konfiguration in eine andere, welche sich von jener um die Energiemenge E unterscheidet, ist von der Aussendung (oder der Absorption) von einfarbigem Lichte (einer Linie) begleitet, dessen Frequenz, multipliziert mit einer allgemeingiltigen Konstanten h, gleich der Änderung ε der Energie ist.

mittlere Energie E eines linearen[1]) Oszillators von der betrachteten Frequenz dem dritten Teile der Energie gleich sei, welche im Mittel ein Gasmolekül besitzt. Die statistische Auszählung aller möglichen Fälle zeigt, daß man, wenn N die Avogadrosche Zahl ist, setzen muß, damit statistisches Gleichgewicht durch die Stöße zwischen den Molekülen des Gases und den schwingenden Körpern besteht:

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{N h \nu}{R T}} - 1}$$

oder auch, wenn wir uns daran erinnern, daß die Geschwindigkeit c des Lichtes ν Mal so groß ist wie die Wellenlänge λ, die dieser Frequenz ν entspricht,

$$E = \frac{c h}{\lambda} \frac{1}{e^{\frac{N}{R} \frac{c h}{\lambda T}} - 1}$$

woraus sich schließlich für w_λ, welches gleich $\frac{8 \pi E}{\lambda^4}$ ist, ergibt

$$w_\lambda = \frac{8 \pi c h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{N}{R} \frac{c h}{\lambda T}} - 1}$$

d. h. genau die Gleichung, welche der Versuch (88) bestätigt, da die Dichte w einfach dem Emissionsvermögen $\mathfrak{J}_\lambda$ dividiert durch den vierten Teil von c gleich ist.

Das ist schon ein großer Erfolg der eben in ihren Umrissen beschriebenen Theorie, daß sie zur Entdeckung des Gesetzes geführt hat, welches für jede Temperatur die Zusammensetzung der isothermen Strahlung festlegt. Aber ein noch schlagenderer Beweis wird durch die Übereinstimmung zwischen den schon für die Avogadrosche Zahl erhaltenen Werten und dem, welchen man aus der Planckschen Gleichung ableiten kann, geliefert.

90. Die Strahlung, welche ein schwarzer Körper aussendet, gestattet, die molekularen Größen zu bestimmen. — Man sieht, daß in dieser Gleichung alle Größen meßbar oder bekannt sind außer der Zahl N (welche die molekulare Diskontinuität ausdrückt) und der Konstanten h (welche die Diskontinuität der Oszillationsenergie bezeichnet). Diese Zahlen N und h werden aber bestimmt, wenn man nur zwei gute Messungen des Emissionsvermögens für verschiedene Werte der Wellen-

[1]) Ein schwingender Körper mit 3 Freiheitsgraden würde eine dreifache mittlere Energie haben.

länge λ oder der Temperatur T gemacht hat (natürlich ist es aber vorzuziehen, bei dieser Bestimmung sämtliche für gut befundene Messungen und nicht nur zwei heranzuziehen). Die Verwertung derjenigen Ergebnisse, die zurzeit als die sichersten angesehen werden können, führt für h zu dem Werte

$$h = 6{,}4 \, . \, 10^{-27}$$

und für N zu dem Werte

$$N = 6{,}2 \, . \, 10^{22}$$

mit einem möglichen Fehler von 5% nach oben oder unten.

Die Übereinstimmung mit den früher für N gefundenen Werten muß man als geradezu bewundernswert bezeichnen. Zugleich haben wir ein neues Mittel erhalten, mit großer Genauigkeit die verschiedenen molekularen Größen zu bestimmen.

Erweiterung der Quantentheorie.

91. Spezifische Wärme fester Stoffe. — Durch eine kühne Erweiterung der Planckschen Überlegung ist es Einstein gelungen, Rechenschaft von dem Einfluß der Temperatur auf die spezifische Wärme der festen Stoffe abzulegen. Seine Theorie, die wir schon (44) kurz angedeutet haben, besteht darin, daß er annimmt, daß in einem festen Stoffe jedes Atom durch elastische Kräfte nach seiner Gleichgewichtslage hingezogen wird, so daß es, falls er aus derselben etwas abgewichen ist, mit einer bestimmten Schwingungsperiode vibriert. Die so definierte Frequenz ist nun, da die ihm benachbarten Atome gleichfalls schwingen, nicht rein, man muß sich vielmehr ein Schwingungsgebiet vorstellen, welches eher einer Bande als einer Spektrallinie entspricht. Trotzdem kann man sich in erster Annäherung darauf beschränken, den Fall wie einen einer einzigen Frequenz zu behandeln.

Unter dieser Voraussetzung nimmt Einstein an, obwohl der schwingende Körper, der jedes Atom darstellt, nicht notwendig ein elektrischer Oszillator ist, daß seine Energie wie bei den Planckschen Oszillatoren ein ganzes Vielfaches von $h\nu$ sein muß. Seine mittlere Energie hat also bei jeder Temperatur den Wert

$$\frac{\frac{4h\nu}{N}}{e^{\frac{N}{RT}h\nu} - 1}$$

welcher, wie wir gesehen haben, dem eines Oszillators entspricht, welcher Ortsveränderungen in allen Richtungen erfahren kann. Die in einem Grammatom enthaltene Energie ist N mal so groß, mithin ist der Zuwachs dieser Energie pro Grad oder die spezifische Wärme des Grammatoms

zu berechnen[1]). Der so für die spezifische Wärme gefundene Ausdruck strebt in Übereinstimmung mit den Nernstschen Versuchsresultaten der Null zu, wenn die Temperatur sinkt, und in Übereinstimmung mit dem Gesetze von Dulong und Petit neigt er sich gegen 3 R oder 6 Kalorien, wenn die Temperatur steigt (und zwar wird die letztere Grenze um so schneller erreicht, je kleiner die Eigenfrequenz ν ist). In einem gewissen Bereiche, allerdings nicht ohne systematische Abweichungen, die aber durch die gemachten Annäherungsannahmen sich erklären lassen (wir hatten gesagt, daß die Frequenz nicht genau definiert werden könne), gibt dieser Ausdruck in bemerkenswerter Weise den Gang der spezifischen Wärme wieder. Er erlaubt, die Frequenz der Vibration ν des Atomes, falls man sie nicht kennt, zu berechnen.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die so zu berechnende Schwingungszahl mit der, welche andere Erscheinungen voraussehen lassen, übereinstimmt. Das trifft z. B. für die Absorption von Strahlen großer Wellenlänge durch Stoffe wie Quarz oder Chlorkalium zu (Versuche von Rubens). Diese Absorption, welche von „metallischer" Reflexion begleitet ist, wird verständlich, wenn dieses Licht die gleiche Schwingung wie die Atome dieses Stoffes, und folglich auch die, welche man aus der spezifischen Wärme ableiten kann, besitzt. Und das stimmt ganz genau mit den Tatsachen überein. (Nernst.)

Ebenso versteht man (Einstein), daß die elastischen Eigenschaften der festen Körper ein Mittel bieten, die Schwingungszahl eines aus seiner Gleichgewichtslage abgelenkten Atoms vorauszusehen. Die Rechnung wurde annäherungsweise von Einstein für die Kompressibilität ausgeführt; angewendet auf das Silber sagt er für die Schwingungszahl des Atoms den Wert $4 . 10^{12}$ voraus; das Studium der spezifischen Wärme ergibt den Wert $4{,}5 . 10^{12}$. Ich muß mich mit diesen Andeutungen begnügen und wegen weiterer Einzelheiten auf die schönen Arbeiten von Nernst, Rubens und Lindemann[2]) verweisen.

92. Diskontinuität der Rotationsgeschwindigkeiten. — Wenn man sich daran erinnert, daß wir schon gezwungen waren, mit Nernst anzunehmen (45), daß die Rotationsenergie eines Moleküls diskontinuierlich sich verändert, so wird man nicht zögern, das Gesetz der

[1]) Das ist ganz einfach der Differentialquotient der in einem Grammatom enthaltenen Energie nach der Temperatur.

[2]) Der letztere Forscher bestimmt die Eigenfrequenz aus der Schmelztemperatur des festen Stoffes; er nimmt an, daß der Stoff dann schmilzt, wenn die Schwingungsamplitude der Atome genau ihrer mittleren Entfernung gleich geworden ist.

Diskontinuität, welches die Energie der Oszillatoren regelt, auch auf die Rotationen mit demselben Wert für die allgemeine Konstante h anzuwenden. Es besteht auch eine gewisse Analogie zwischen der Drehbewegung eines Körpers an und für sich und der Schwingung eines Pendels (oder der Bahn eines Planeten), da in beiden Fällen eine Periodizität besteht. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, daß das Pendel (oder der Planet) eine wohldefinierte Eigenperiode besitzt, während man, wenn eine Kugel in Ruhe ist, nicht im mindesten voraussehen kann, daß dieselbe eine bestimmte Rotationsperiode besitzt. Wenn wir indessen das Plancksche Resultat verallgemeinern, so müssen wir den Satz aussprechen:

Wenn ein Körper sich in dem Verhältnis von ν Umdrehungen in der Sekunde dreht, so entspricht seine Energie einer ganzen Zahl des Produktes $h\nu$.

Da $2\pi\nu$ die Winkelgeschwindigkeit der Drehbewegung (d. h. der in 1 Sekunde beschriebene Winkel) ist, so ist diese kinetische Energie der Rotation gleich dem Produkte $\frac{1}{2} I (2\pi\nu)^2$, wobei I das Trägheitsmoment[1]) des Körpers (um die Rotationsachse) bedeutet. Danach müßte man annehmen, wenn p eine ganze Zahl ist, daß

$$\frac{1}{2} I \cdot 4\pi^2\nu^2 = p h \nu$$

oder

$$\nu = p \frac{h}{2\pi^2 I},$$

also würde die Tourenzahl pro Sekunde notwendigerweise das 1- oder 2- oder 3fache eines gewissen Wertes t sein, welcher gleich $\frac{h}{2\pi^2 I}$ ist. Dazwischenliegende Rotationsgeschwindigkeiten würden unmöglich sein.

93. Unbeständige Rotationen. — Dieses Ergebnis überrascht, und es erscheint im übrigen unbegreiflich, daß die Zahl der Umdrehungen vom Werte t auf den Wert 2t oder 3t springt, ohne dazwischenliegende Werte anzunehmen. Ich vermute, daß diese intermediären Geschwindigkeiten unbeständig sind, und daß, wenn z. B. der in Rotation befindliche Körper einen Antrieb empfängt, der ihm eine 3,5 Mal t Touren pro Sekunde entsprechende Winkelgeschwindigkeit erteilt, sofort eine

[1]) Man weiß, daß die Rotationsenergie eines festen Körpers, welcher mit der Winkelgeschwindigkeit ω rotiert, gleich $\frac{1}{2} I \omega^2$ ist (woraus man das Trägheitsmoment I berechnen kann.

Reibung oder Strahlung von noch unbekannter Art[1]) einsetzt, welche die Umdrehungen pro Sekunde auf genau 3t bringt, wonach die Rotation ohne Energieverlust unendlich lang andauern kann. Danach sind von einer großen Anzahl von Molekülen nur sehr wenig in einem unbeständigen Zustande, und man kann in erster Annäherung sagen, daß die Rotation eines willkürlich ausgewählten Moleküls in einer Sekunde 0 oder t oder 2t oder 3t usw. Touren beträgt. Und man kann die seltenen Moleküle, deren Rotationsenergie im Begriffe ist, sich zu ändern, ebenso vernachlässigen, wie man bei einem Gase die seltenen im Zustande des Stoßes befindlichen Moleküle vernachlässigt, deren kinetische Energie im Begriffe ist, sich zu ändern.

94. Die Substanz eines Atoms ist in ihrer Gesamtheit in seinem Zentrum vereinigt. — Jetzt endlich sind wir vielleicht imstande zu verstehen, woher es kommt, daß die Moleküle eines einatomigen Gases wie des Argons sich nicht in Drehung versetzen, wenn sie aufeinanderstoßen (oder richtiger nicht eine dauernde Rotationsenergie behalten), so daß die spezifische Wärme c des Gases 3 Kalorien beträgt (39). Wenn die gesamte Materie des Atoms in der Nähe des Zentrums vereinigt ist, so ist das Trägheitsmoment sehr klein, das mögliche Minimum der Rotation (deren Frequenz ν gleich $\frac{h}{2\pi^2 I}$ ist) wird außerordentlich groß und das Quantum $h\nu$ der Rotationsenergie wächst infolgedessen. Wenn dieses Quantum groß ist im Verhältnis zur Translationsenergie, welche im Mittel die Moleküle (bei für uns erreichbaren Temperaturen) besitzen, so wird es praktisch niemals vorkommen, daß ein Molekül, welches auf ein anderes stößt, ihm selbst das Rotationsminimum erteilt, im Gegenteil liegt die große Wahrscheinlichkeit vor, daß ein Molekül, welches diese Rotation besitzen würde, sie bei einem Stoße verliert. Kurz, die in Rotation befindlichen Moleküle werden in jedem Augenblicke sehr wenig zahlreich sein.

Da im besonderen das Argon bis gegen 3000^0 seine spezifische Wärme 3 beibehält, so bleibt seine molekulare Translationsenergie selbst bei dieser hohen Temperatur sehr viel geringer als das Energiequantum, welches dem Minimum der Rotation entspricht. Wir wollen einfach annehmen, was sicher zu gering geschätzt ist, daß diese Energie kleiner als die Hälfte dieses Quantums ist. Andererseits ist sie, da sie proportional der asoluten Temperatur ist, genau 10 mal so groß als bei gewöhnlicher

[1]) Vielleicht verbunden mit kolossalen Werten der Beschleunigung (oder Zentrifugalkraft), die mindestens 1 Billion mal so groß als bei unseren Zentrifugen oder Turbinen sind.

Temperatur, also ungefähr gleich $\frac{1}{2} . 10^{-12}$; da für das Quantum $h\nu$ der Ausdruck $\frac{h^2}{2\pi^2 I}$ gilt, so gibt das

$$\frac{1}{2} \cdot 10^{-12} < \frac{1}{2} \frac{h^2}{2\pi^2 I}.$$

Wenn man h durch seinen Wert $6 . 10^{-27}$ ersetzt, so können wir aus dieser Ungleichung interessante Folgerungen bezüglich der Frequenz und des Trägheitsmoments ziehen.

Zunächst sieht man, wenn $h\nu$ größer ist als $\frac{1}{2} \cdot 10^{-12}$, unmittelbar, daß ν sicher größer als 10^{14} ist.

Die geringste beständige Rotationsgeschwindigkeit entspricht mehr als 1000000000 Touren in 0,00001 Sekunde.

Man sieht, daß das Trägheitsmoment kleiner als $2 . 10^{-42}$ ist. In dem Falle, in dem die Masse m des Argonatoms (die 40 mal so groß wie die Masse $1{,}5 . 10^{-24}$ eines Wasserstoffatoms ist) mit gleichmäßiger Dichte eine Kugel mit dem Diameter d erfüllt, ist sein Trägheitsmoment $\frac{m d^2}{10}$, und nach der oben gegebenen Ungleichheit hat man

$$d < 5{,}6 . 10^{-10}.$$

Wenn wir uns daran erinnern (67), daß die gemeinhin als Diameter des Argonmoleküls bezeichnete Größe (die aber in Wahrheit nur der Radius der Schutzsphäre ist) gleich $2{,}8 . 10^{-8}$ ist, so sehen wir, daß die Materie des Atoms in einem Raume, der mindestens kleiner als $^1/_{50}$ dieser Größe ist, vereinigt ist. Die wahre Dichte (welche sich umgekehrt proportional der 3. Potenz der Dimensionen verändert) ist ohne Zweifel sehr viel größer als 100000 mal so groß wie die Dichte des Wassers.

Dabei haben wir nur vorausgesetzt, daß die molekulare kinetische Energie kleiner ist als die Hälfte des Quantums der Rotation. Wenn sie nur den achten Teil so groß wäre (wie eine noch viel mäßigere Schätzung ergäbe), würden wir einen halb so großen Diameter d finden. Demnach würde die Materie der Atome in einem Volumen zusammengedrängt sein, das mindestens den millionten Teil des Volumens beträgt, welches diese Atome in einem festen und kalten Körper einzunehmen scheinen. Tatsächlich ist die Kondensation wahrscheinlich noch viel größer; denn wir werden sehen (119), daß die Seltenheit der Ablenkungen, welche α-Strahlen in Luft erfahren, ein wahres Volumen anzeigt, welches nur den billionten Teil des scheinbaren Volumens beträgt.

Mit anderen Worten, wenn wir uns die Atome eines festen Körpers in einer solchen Vergrößerung vorstellen, daß ihre Mittelpunkte ebenso in einem Raume verteilt erscheinen, wie die Mittelpunkte eines Haufens von Kugeln mit dem Durchmesser von 10 m, so würde die

Materie, die jeder Kugel entspricht, in Wahrheit nur den Raum einer Kugel mit einem kleineren Durchmesser als 1 mm einnehmen. Wir könnten dabei an kleine Bleikörner mit einem mittleren Abstande von 10 m denken.

Wir werden sehen, daß ein außerordentlich kleiner Teil des Atoms, welcher aus Elektronen besteht, die um den Zentralkern kreisen, an der Peripherie bleibt.

Die Materie ist viel lückenhafter und diskontinuierlicher, als wir glauben.

Der Radius der Schutzsphäre, d. h. die Entfernung der Mittelpunkte im Augenblick des Stoßes, verkörpert, wie wir schon vorausgesetzt haben, eine Entfernung, in welcher die Substanz des Atomes eine ungeheure Repulsivkraft auf die Substanz eines anderen Atomes ausübt. Man kann sagen, daß jedes Atom im Mittelpunkte einer dünnen[1] aber verhältnismäßig sehr weiten kugelförmigen Schutzhülle zusammengedrängt ist, welche es gegen die Annäherung der anderen Atome schützt. Vielleicht besteht diese Schutzhülle aus einem Schwarm negativer Elektronen.

95. Quantum der Rotation eines mehratomigen Moleküls. — Verteilung der Materie in einem Molekül. — Wir verstehen jetzt auch, daß selbst ein Molekül bei sehr tiefen Temperaturen aufhören kann, sich zu drehen, obgleich sein Trägheitsmoment viel größer als das eines isolierten Atomes ist. Es genügt dazu, daß die Energie der Molekularbewegung klein wird im Vergleich zu dem Quantum der Rotation $\frac{h^2}{2\pi^2 I}$ dieses Moleküls. Das wird natürlich um so eher eintreten, ein je kleineres Trägheitsmoment das Molekül besitzt; und man versteht, daß man bisher nur bei den Molekülen des Wasserstoffs dahin kommen konnte (45).

Es soll d die Entfernung der Mittelpunkte zweier Wasserstoffatome sein, welche ein Molekül H_2 bilden. Die Massen sind in diesen Punkten vereinigt und das Trägheitsmoment I bezogen auf eine durch den Schwerpunkt des Moleküls gehende und senkrecht zu der Verbindungslinie der Zentren stehende Achse ist

$$2 \cdot 1{,}4 \cdot 10^{-24} \left(\frac{d}{2}\right)^2.$$

Bei 30^0 absolut (einer Temperatur, bei welcher die spezifische Wärme genau 3 ist) wird das Quantum $\frac{h^2}{2\pi^2 I}$ sicher größer als das Doppelte der Energie der Molekularbewegung sein, welche bei dieser Temperatur genau gleich $\frac{1}{2} \cdot 10^{-14}$ ist, Daraus folgt, daß die Entfernung der Mittelpunkte sicher kleiner als $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ ist, und diese Zahl bildet wahr-

[1]) Mit geringer Masse. (Anm. d. Herausgebers.)

scheinlich die obere Grenze, wenn man bedenkt, daß wir für den Durchmesser der Stoßsphäre des Wasserstoffmoleküls den Wert $2{,}1 \cdot 10^{-8}$ gefunden haben.

Eine etwas genauere Rechnung wird ermöglicht, wenn man z. B. für 50^0 die kleine Differenz zwischen der wahren spezifischen Wärme und 3 Kalorien kennt. Danach scheint mir das Minimum der Rotationsgeschwindigkeit des Wasserstoffmoleküls senkrecht zur Verbindungslinie der Mittelpunkte[1]) (in erster Annäherung) $5 \cdot 10^{12}$ Touren in der Sekunde zu sein, woraus für die Entfernung d der Wert 10^{-8} folgt.

Es dürfte vielleicht nicht ohne Interesse sein, ein Wasserstoffmolekül in großem Maßstabe zu zeichnen, und ich will versuchen, diese Resultate so, wie es mir am wahrscheinlichsten scheint, zu skizzieren.

Fast die gesamte Substanz des Moleküls ist in den Mittelpunkten der beiden Atome H′ und H″ zusammengedrängt. Um jedes Atom herum habe ich die Schutzsphäre gezeichnet, welche ein wenig über das andere Atom hinausgeht[2]). Die äußeren Umrisse dieser Sphären bilden den Schutz A des Moleküls, in welchen der Mittelpunkt eines anderen Atomes nicht eindringen kann (wenigstens dann nicht, wenn seine Geschwindigkeit nicht bedeutend die Geschwindigkeit der Molekularbewegung übertrifft).

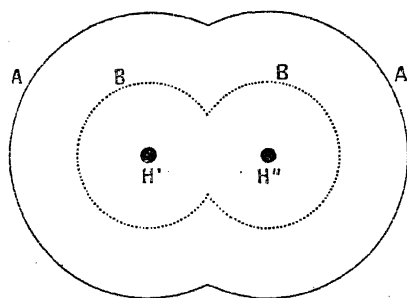



Fig. 12

Die Linie B ist der in der kinetischen Theorie als Grenze der molekularen Stoßsphäre bezeichnete Umriß (er kann durch den analogen Umriß B′ eines anderen Moleküls nicht durchbrochen werden). Wenn

[1]) Parallel zur Verbindungslinie dieser Mittelpunkte ist das Minimum der Frequenz sehr viel größer und von derselben Größenordnung wie beim Argon; denn das Trägheitsmoment um diese Linie herum muß außerordentlich klein sein.

[2]) Ich vermute, daß ein mit einem anderen verbundenes Atom sich innerhalb der Schutzhülle des letzteren befindet.

$H'H''$ 10^{-8} cm beträgt, so sieht man, daß die Größe dieses Umrisses im Mittel in erster Annäherung $2 \cdot 10^{-8}$ ist, wie wir für den Durchmesser der Stoßsphäre des Wasserstoffmoleküls angenommen hatten. Das wäre also eine Bestätigung der Quantentheorie der Rotation.

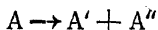
Man sieht, wie wenig Raum die Atome in Wahrheit im Molekulargebäude einnehmen. Es würde sehr wichtig sein, die Verteilung des Kraftfeldes zu kennen, welches um jedes von ihnen sich ausbreitet, und im besonderen uns eine genaue Vorstellung von den chemischen Bindungen oder Valenzen zu machen. Diese Kenntnis mangelt uns noch gänzlich.

In dieser Hinsicht möchte ich eine Bemerkung beifügen, welche eine Vorstellung von der Festigkeit der Valenzen gibt: Wenn bei 2000^0 die Hantel, welche ein Wasserstoffmolekül bildet, ohne zu zerbrechen, senkrecht zu ihrer Achse sich mit einer wenig geringeren Geschwindigkeit als hunderttausend Milliarden Touren in der Sekunde dreht, so muß die Verbindung der Zentrifugalkraft standhalten. Ein Hantelschaft, welcher dieselbe Festigkeit besitzen würde, müßte mindestens tausendmal so zähe sein wie Stahl.

96. Vielleicht gibt das Licht Anlaß zur Dissoziation der Moleküle. — Ich habe vor kurzem (84) die Möglichkeit einer kinetischen Theorie der chemischen Reaktionen erwähnt. Ich möchte dem jetzt hinzufügen, daß das Licht möglicherweise bei diesen Reaktionen eine Hauptrolle spielt.

Dies scheint mir durch ein ganz allgemein anerkanntes, aber in seiner wahrhaft überraschenden Deutung für den molekularen Zustand noch nicht genügend hervorgehobenes Gesetz[1]) bewiesen zu sein, welches vielleicht das Fundamentalgesetz der chemischen Mechanik sein dürfte (weil jedes chemische Gleichgewicht gewisse molekulare Dissoziationen zur Voraussetzung hat).

Nach diesem Gesetze ist die Dissoziationsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur in der Volumeneinheit eines Gases A für eine Reaktion der Art

$$A \rightarrow A' + A''$$

proportional der Konzentration des Gases A und kann durch Zufügung eines anderen Gases nicht geändert werden.

Mit anderen Worten, der pro Sekunde umgewandelte Anteil einer gegebenen Masse des Stoffes A ist unabhängig von der Verdünnung; wenn die Masse den 10 fachen Raum einnimmt, also nur den 10. Teil der

[1]) Allerdings sind die an Gasen gemachten Untersuchungen wenig zahlreich.

Konzentration besitzt, so wird sich nur der 10. Teil pro Liter umsetzen, also ebensoviel wie im ganzen. Infolgedessen und im Gegensatz zu dem, was man vielleicht zu denken versucht sein könnte, hat die Zahl der Stöße keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Dissoziation. Auf N Moleküle des Gases A werden, gleichgültig ob dieses Gas verhältnismäßig konzentriert ist oder ob es gemischt ist mit einem fremden Gase (häufige Stöße) oder ob es endlich sehr verdünnt ist (seltene Stöße), stets pro Sekunde (bei der in Betracht gezogenen Temperatur) gleichviel Moleküle dissoziieren.

Die Überlegung dürfte richtig sein, daß für ein bestimmtes Molekül der wahrscheinliche Wert der Zeit, welche nötig ist, um unter dem alleinigen Einflusse der Stöße einen gewissen labilen Zustand zu erreichen, um so geringer sein muß, je mehr Stöße pro Sekunde das Molekül erfährt, und daß, vorausgesetzt, daß dieser labile Zustand bereits erreicht ist, der wahrscheinliche Wert der Zeit, welcher nötig ist, damit das Molekül gerade die Art von Stoß erfährt, welcher es zu zerreißen imstande ist, um so geringer sein muß, je häufiger die Stöße sind. In dieser doppelten Hinsicht müßten die Molekülzerreißungen, wenn sie durch die Stöße hervorgerufen würden, häufiger werden (also die Dissoziation schneller vonstatten gehen), wenn die Konzentration des Gases zunähme.

Da das aber nicht der Fall ist, kann die Dissoziation nicht von den Stößen herrühren. Die Moleküle zerfallen nicht durch ihre gegenseitigen Zusammenstöße, und wir können daher sagen:

Die Wahrscheinlichkeit der Zerreißung eines Moleküls hängt nicht von den Stößen ab, die es empfängt.

Weil indessen die Dissoziationsgeschwindigkeit stark von der Temperatur abhängt, sind wir darauf angewiesen, uns daran zu erinnern, daß sich der Temperatureinfluß ebenso in einer Strahlung äußert, als in den molekularen Stößen, und müssen die Ursache der Dissoziation in dem sichtbaren oder unsichtbaren Licht sehen, welches im stationären Zustande den isothermen Raum erfüllt, in dem sich die Moleküle bewegen.

Wir müssen sonach in der Einwirkung des Lichtes auf die Atome einen wesentlichen Faktor jeder chemischen Reaktion erblicken.[1])

[1]) Seit Abfassung dieser Zeilen (1912) konnte ich in diesem Sinne eine Skizze der chemischen Mechanik (siehe Ann. de Physique 1919) veröffentlichen, und unabhängig davon hat Max Lewis die nämliche Theorie entwickelt.

Eine bestimmte Menge einer gewissen Lichtart wird ausgesendet, wenn eine Valenz ihre Bindung betätigt, und muß absorbiert werden, wenn sie sich löst.

Kapitel VII.

DAS ATOM DER ELEKTRIZITÄT.

Ionisation der Gase.

Wir haben gesehen, daß die Eigenschaften der Elektrolyten auf die Existenz einer unteilbaren elektrischen Ladung hinweisen, von der notwendigerweise jedes Ion ein ganzzahliges Vielfache trägt. Aber wir haben noch keine direkte Messung dieser Elementarladung unternommen, wir haben vielmehr nur ihren Wert berechnet durch Teilung der von einem einwertigen Grammion eines Elektrolyten getragenen elektrischen Ladung (Faraday) durch die Avogadrosche Zahl N.

Nun, die direkte Messung sehr kleiner Ladungen, welche bisher in Flüssigkeiten noch nicht verwirklicht worden ist, läßt sich in den Gasen leicht bewerkstelligen und hat tatsächlich gezeigt, daß diese Ladungen stets ganzzahlige Vielfache desselben Elektrizitätsquantums sind, dessen

Daher gibt es keine chemische Reaktion ohne Ausstrahlung bezw. Absorption von Licht (welches gewöhnlich unsichtbar bleibt).

Die Geschwindigkeit jeder Reaktion ist proportional der Lichtintensität, welche sie verursacht. Wenn dieses Licht aus der inneren Strahlung eines isothermen Gefäßes stammt, so wissen wir, in welcher Weise sich seine Intensität mit der Temperatur ändert; wir können also auch erfahren, wie sich dann die Reaktionsgeschwindigkeit ändert. So findet man das experimentelle Gesetz, welches als eine bemerkenswerte Bestätigung angesehen werden kann.

Wenn man endlich die Thermodynamik anwendet, so sieht man, daß die Reaktionsenergie bis auf einen allgemein giltigen Faktor gleich ist dem Überschusse der Frequenz des absorbierten Lichtes über die des ausgestrahlten. Ein Molekül wandelt sich nur unter Absorption bezw. Ausstrahlung von Licht um: es gewinnt oder verliert also Energie in „Quanten", die bis auf einen Faktor h gleich sind den absorbierten und ausgesendeten Frequenzen. Wir haben also auf diese Weise die Planckschen Quanten durch eine greifbare Vorstellung von jeglicher unklaren Hypothese befreit wiedergefunden.

Die Theorie kann man in der symbolischen Formel zusammenfassen:

$$\overrightarrow{h\nu} + A \rightarrow A' + \overrightarrow{h\nu'}$$

in welcher ν und ν' die absorbierten und ausgesendeten Frequenzen sind.

Außerdem habe ich gezeigt, das dieselbe Theorie die Zustandsänderungen, die Phosphoreszenz und die Radioaktivität erklären kann.

Größe mit der berechneten übereinstimmt. Diese Versuche, über die ich im folgenden berichten will, haben die diskontinuierliche Beschaffenheit der Elektrizität erwiesen und haben ein weiteres Mittel ergeben, zu den molekularen Größen zu gelangen.

97. Kathoden- und X-Strahlen. Ionisation der Gase. — Man weiß seit Hittorf (1869), daß die Kathode, wenn eine elektrische Entladung ein verdünntes Gas durchdringt, Strahlen aussendet, welche ihren Gang durch ein schwaches Glimmlicht des noch vorhandenen Gases verraten, eine schöne Fluoreszenz auf den Glaswänden, die sie aufhalten, hervorrufen und durch einen Magneten abgelenkt werden. Wenn sie beispielsweise im rechten Winkel zu einem gleichförmigen magnetischen Felde ausgesendet werden, so ist ihre Bahn kreisförmig und senkrecht zu dem Felde.

Im Jahre 1886 sprach W. Crookes die Vermutung aus, daß diese Kathodenstrahlen aus negativ geladenen Teilchen bestehen, welche von der Kathode herstammen und von ihr mit einer enormen Geschwindigkeit fortgeschleudert werden. Aber er konnte diese elektrische Ladung ebensowenig wie Hertz nachweisen, und man vertrat eine Zeitlang eine Theorie der Wellenbewegung, da Hertz gefunden hatte, daß diese Strahlen Häutchen von einigen Mikron Dicke durchdringen und Lenard gezeigt hatte, daß man sie aus der Röhre, in der die elektrische Entladung stattfindet, durch ein Metallblatt von solcher Dicke, daß es dem Atmosphärendruck standhält, austreten lassen kann. (Seitdem konnte man sie in der Atmosphäre untersuchen, wo sie sich zerstreuen und nach einem Wege von einigen Zentimetern aufgehalten werden.)

Man ist gleichwohl endgültig zu der von Crookes aufgestellten Emissionstheorie zurückgekehrt, nachdem es bewiesen worden ist[1]), daß wirklich die Kathodenstrahlen stets negative Elektrizität mit sich führen, von der man sie auf keine Weise trennen kann, selbst wenn man sie durch ein Metallblatt durchtreten läßt.

Wir wollen uns ferner daran erinnern, daß jedes Hindernis, welches von den Kathodenstrahlen getroffen wird, X-Strahlen aussendet, deren Entdeckung durch Röntgen (1895) den Beginn einer neuen Epoche für die Physik bedeutet.

Ebenso wie die Kathodenstrahlen rufen auch die X-Strahlen verschiedene Fluoreszenzen hervor und bewirken auf photographischen Platten

[1]) J. Perrin (Compt. rend. 1895 und Ann. chim. et phys. 1897). Ich habe gezeigt, daß diese Strahlen selbst in ein vollkommen geschlossenes Metallgefäß negative Elektrizität mit sich führen und daß sie ferner durch ein elektrisches Feld abgelenkt werden.

einen Eindruck. Sie transportieren jedoch keine elektrische Ladung und werden infolgedessen weder von elektrisch geladenen Körpern noch von Magneten abgelenkt. Andererseits besitzen sie ein beträchtliches Durchdringungsvermögen und werden weder reflektiert, noch gebrochen, noch durch künstlich hergestellte Gitter gebeugt, so daß, wenn sie durch Wellen gebildet werden, diese Wellen sehr viel kürzer sind als die bis jetzt untersuchten des äußersten Ultravioletts (0,1 μ).

Das ist übrigens der Fall, und die X-Strahlen bestehen aus ungefähr tausend Mal so hartem Licht als dieses Ultraviolett. Laue hat dies dadurch erwiesen, daß es ihm gelang, sie durch (dreidimensionale) Gitter, wie sie durch die Moleküle eines Kristalles gebildet werden, zu beugen.

Gleich darauf wurde beobachtet, daß die X-Strahlen „elektrisch geladene Körper entladen". Eine sorgfältige Untersuchnng dieser Erscheinung[1]) hat gezeigt, daß diese Strahlen in den Gasen, welche sie durchdringen, Zentren mit Ladungen entgegengesetzten Sinnes, also bewegliche Ionen erzeugen, welche sich bald auf derselben Stelle in Abwesenheit eines elektrischen Feldes wieder vereinigen, die sich aber unter der Einwirkung eines Feldes in entgegengesetztem Sinne entlang den Kraftlinien bewegen, bis sie durch einen Leiter, den sie entladen (wodurch eine Messung der Ionisation des Gases ermöglicht wird), oder durch einen Isolator (Dielektrikum), den sie laden, aufgehalten werden. Von dem Augenblicke an, in dem die Ionen verschiedenen Sinnes durch diese Doppelbewegung in verschiedene Gegenden des Gases geführt werden, sind sie zu einer Wiedervereinigung unfähig, und man kann nach Belieben mit den beiden elektrisierten Gasmassen operieren.

In der Folge hat man sofort erkannt, daß auch andere Strahlungen (das äußerste Ultraviolett, Lenardsche Kathodenstrahlen, α-, β-, γ-Strahlen der radioaktiven Stoffe) durch eine Ionisation des Gases ebenso elektrisch geladene in das Gas gebrachte Körper „entladen", wenn sie die Kraftlinien, die von diesem Körper ausgehen, schneiden. Endlich sind die aus einer Flamme stammenden Gase gleichermaßen ionisiert, und man versteht, daß sie Leiter sind, solange ein Teil dieser Ionisation besteht.

98. Die bei der Ionisation der Gase freiwerdenden Ladungen sind denen gleich, welche ein einwertiges Ion eines

---

[1]) J. Perrin „Mechanismus der Entladung geladener Körper durch die X-Strahlen, Eclairage électrique, Juni 1896; Compt. rend. August 1896; Ann. chim. phys. August 1897. J. Thomson und Rutherford sind kurz danach durch ganz andere Untersuchungen zu denselben Schlußfolgerungen gelangt. Auch Righi hat sie wiedergefunden.

Elektrolyten trägt. — Wir wissen aber noch nichts über die Größe dieser durch die Ionisation des Gases getrennten Ladungen, und wir wissen ferner nicht, ob sie irgend eine Beziehung zu den Ionen der Elektrolyte haben.

Townsend hat zuerst gezeigt, daß die Elementarladungen in beiden Fällen dieselben sind[1]). e' soll die Ladung eines Ions, welches sich in einem Gase mit der Viskosität z befindet, bedeuten. Unter der Einwirkung eines Feldes H wird sich dieses Ion in Bewegung setzen und wird sich, da es fortdauernd durch die auf dasselbe einwirkenden Stöße beeinflußt wird, mit einer (für unser Wahrnehmungsvermögen) gleichförmigen Bewegung und der Geschwindigkeit u fortbewegen, so daß

$$H e' = A u,$$

wobei der Reibungskoeffizient A nicht mehr den Wert $6 \pi a z$, den ein verhältnismäßig großes Kügelchen besitzt (60), sondern einen konstanten Wert hat. Das mag uns genügen. Tatsächlich kann man u messen (Rutherford), und man erkennt, daß der Quotient $\frac{u}{H}$, den man als die Beweglichkeit bezeichnet, konstant, aber übrigens nicht derselbe für jede der beiden Arten der gebildeten Ionen ist. Diese Beweglichkeit entspricht in erster Annäherung[2]) einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde in einem Felde von 1 Volt pro cm.

Wenn man andererseits nach der durch das elektrische Feld bewirkten Trennung der beiden Ionenarten eine Gasmasse erhalten hat, in welcher sich nur Ionen desselben Ladungssinnes befinden, so bewegen sich und diffundieren diese Ionen genau wie die Moleküle eines sehr verdünnten Gases, die in dem nicht ionisierten[3]) Gasraume zerstreut sind.

Danach findet man durch Anwendung der Einsteinschen Überlegung (70) für den Wert D des Diffusionskoeffizienten der betrachteten Ionen

$$D = \frac{R T}{N} \frac{1}{A}$$

oder, da A gleich $\frac{H e'}{u}$ ist,

$$N e' = \frac{R T}{D} \frac{u}{H}.$$

Das ist die Townsendsche Gleichung (welche er übrigens auf andere Weise erhalten hat).

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. 1900.

[2]) Bei den gewöhnlichen Gasen. (Anm. des Herausgebers.)

[3]) Man braucht sich nicht Rechenschaft zu geben von der außerordentlich schwachen Repulsivkraft, welche bestrebt ist, diese beweglichen Ladungen nach der Peripherie des Gasraumes zu treiben.

Um das Produkt N e′ zu erhalten, genügt es, da die Beweglichkeit $\frac{u}{H}$ bekannt ist, den Diffusionskoeffizienten D zu messen. Das hat Townsend getan. Er fand auf diese Weise, daß der Wert des Produktes N e′ für die verschiedenen Gase und die verschiedenen ionisierenden Strahlungen annähernd dem Werte $29 \cdot 10^{13}$ gleich ist, welcher an Elektrolyten für das Produkt N e festgelegt worden ist, Die Ladung e′ ist also der unteilbaren Ladung e eines Elektrolytions[1]) gleich.

Ein späterer experimenteller Beweis, welcher sich auf den sehr interessanten Fall der Ionen in Flammen bezieht, läßt sich aus den Versuchen Moreaus[2]) über die Beweglichkeit und Diffussion dieser Ionen ableiten. Er führt für N e zu dem Werte $30{,}5 \cdot 10^{13}$, welcher um 5% von dem für Elektrolyte gefundenen Werte abweicht.

Wenn man sich daran erinnert, daß im Hinblick auf die Unregelmäßigkeit der Molekularbewegung der Diffusionskoeffizient stets gleich der Häfte des Quotienten $\frac{X^2}{t}$ ist, welcher die Bewegung kennzeichnet (70), so kann man die Townsendsche Formel folgendermaßen schreiben

$$N e' = 2 R T \frac{t}{X^2} \frac{u}{H}.$$

Dieselbe ist zwar ohne Interesse für unsichtbare Ionen, an denen Townsend seine Versuche ausgeführt hat, bildet aber gerade im Falle der großen Ionen (geladenen Staubteilchen) die maßgebende Form, wenn man deren Ortsveränderungen messen kann.

Das hat de Broglie an Luft, welche mit Tabakrauch angefüllt ist, durchgeführt[3]). Seine Versuchsanordnung bestand darin, daß er Luft in einen kleinen, auf konstanter Temperatur gehaltenen Behälter einblies, in welchen konvergente Lichtstrahlen, die von einer kräftigen Lichtquelle ausgingen, eintraten. Rechtwinklig zu diesen Strahlen befand sich das Mikroskop, welches den Rauch in Teilchen auflöste, die als helleuchtende Punkte erschienen, welche sich in sehr lebhafter Brownscher Bewegung befanden. Als er dann rechtwinklig zum Mikroskop ein elektrisches Feld erzeugte, erkannte er, daß drei Arten von Kügelchen zu sehen waren. Die einen entfernen sich im Sinne des Feldes, sind also positiv geladen; andere bewegen sich in umgekehrtem Sinne, tragen also negative Ladung; diejenigen endlich der dritten Art, welche fortfuhren, sich an ihrer Stelle zu bewegen, sind neutral. So wurden zum ersten Male auf höchst einfache Weise die großen Ionen eines Gases sichtbar gemacht.

[1]) Ein kleiner Anteil der verschiedenen Ladungen (z. B. der mehrwertigen Ionen) könnte der Beobachtung entgangen sein, die Unsicherheit scheint aber im Höchstfalle 10% zu betragen.
[2]) Compt. rend. 1909.
[3]) Compt. rend. **146** (1908) und Le Radium 1909.

De Broglie hat dann eine große Zahl von Messungen von X und u an ultramikroskopischen Kügelchen von ungefähr derselben Helligkeit (also ungefähr derselben Größe) ausgeführt. Der Mittelwert, der sich aus diesen Messungen für N e′ ergibt, beträgt $31{,}5 \cdot 10^{13}$, zeigt also dieselbe Übereinstimmung wie der aus den Versuchen Townsends berechnete Wert mit dem an Elektrolyten für N e ermittelten Wert.

Später hat Weiß (Prag) denselben Wert von N e′ für Ladungen ermittelt, welche ultramikroskopische Teilchen tragen, die sich im Lichtbogen zwischen Metallelektroden bilden[1]). Anstatt aber die Mittelwerte aus den an verschieden großen Teilchen ausgeführten Ablesungen zu berechnen, hat er für jedes Teilchen eine genügend große Anzahl von Ablesungen ausgeführt, um einen angenäherten Wert von N e′ nach diesen, an jedem einzelnen Teilchen gewonnenen Werteserien zu erhalten. Er hatte es aber gar nicht nötig, Teilchen derselben Größe und Form zu vergleichen.

Diese verschiedenen Tatsachen erweitern ungemein den von Helmholtz eingeführten Begriff der Elementarladung. Während ferner die Elektrolyse bisher kein Mittel geliefert hat, die absolute Ladung e eines einwertigen Ions direkt zu messen, werden wir sehen, daß man diese nämliche Ladung messen kann, wenn sie von einem mikroskopischen Teilchen in einem Gase getragen wird. Dadurch werden wir aber, weil N e bekannt ist, zu einer neuen Bestimmung von N und den molekularen Größen gelangen.

99. Direkte Bestimmung der Ladung der Ionen in Gasen. — Wenn ein in einem Gase vorhandenes Ion durch die Molekularbewegung in die Nähe eines Stäubchens geführt wird, so wird es durch Influenz angezogen werden und wird sich an dieses Stäubchen anheften, indem es dasselbe lädt. Die Aufnahme eines zweiten Ions mit demselben Ladungssinn wird um so weniger wahrscheinlich werden, je kleiner das Stäubchen ist, da jenes an der Annäherung durch die Abstoßung infolge dieser Ladung behindert ist[2]).

Die Aufnahme eines Ions mit entgegengesetzter Ladung wird im Gegenteil erleichtert. Ein Teil der Stäubchen wird demnach neutral bleiben oder es wieder werden, und es wird sich ein stationärer Zustand ausbilden, wenn die ionisierende Strahlung fortdauert. Das wurde auch

[1]) Physik. Ztschr. 12, 630 (1911).

[2]) Genauer, es wird selten vorkommen, daß die Molekularbewegung eine Geschwindigkeit erteilt, die groß genug ist, die Gegend zu erreichen, in der die Anziehung dieses Staubteilchens durch Influenz die Abstoßung überwiegt. Die Theorie der elektrischen Bilder erlaubt eine genaue Berechnung.

tatsächlich an zunächst neutralem Rauch verschiedener Art festgestellt, wenn man das Gas, welches ihn enthält, ionisiert (de Broglie).

Ein anderer interessanter Fall ist der eines ionisierten Gases, welches von Stäubchen frei ist, aber mit Wasserdampf gesättigt wurde. Die Versuche von C. T. R. Wilson (1897) beweisen, daß diese Ionen als Kondensationskerne für die Nebeltröpfchen dienen, welche sich bilden, wenn man das Gas durch eine adiabatische Ausdehnung abkühlt.

Endlich kann sich ein Gas mit elektrisch geladenen Tröpfchen beladen, wenn es durch eine Flüssigkeit streicht (oder dünne Flüssigkeitshäutchen durchbricht). Auf diese Ursache ist wahrscheinlich die Bildung von elektrisch geladenem Nebel in den durch Elektrolyse dargestellten Gasen zurückzuführen, über die Townsend berichtet hat.

Wenn man in irgendeinem dieser Fälle die von einem Tropfen oder einem Stäubchen angenommene Ladung messen kann, so hat man auch die Elementarladung. Wir verdanken Townsend und Thomson die ersten Bestimmungen dieser Ladung (1898). Townsend hat seine Versuche an Nebeln, welche in den elektrolytisch gebildeten Gasen entstehen, ausgeführt und Thomson an Nebeln, welche sich bei der Kondensation durch Ausdehnung feuchter, ionisierter Luft bilden. Sie bestimmten die Gesamtladung E, welche in Gestalt von Ionen in dem untersuchten Nebel enthalten ist, dann das Gewicht P des Nebels und endlich seine Fallgeschwindigkeit v. Diese letzte Messung ergab den Radius der Tropfen (wenn man das Stokessche Gesetz als giltig ansieht), somit auch das Gewicht p eines einzelnen Tropfens. Dividierte man P durch p, so hatte man die Zahl n der Tropfen, mithin auch die Zahl n der Ionen. Endlich ergab der Quotient $\frac{E}{n}$ die Ladung e. Die bei den augenscheinlich wenig genauen Versuchen Townsends erhaltenen Zahlen schwankten zwischen $1 \cdot 10^{-10}$ und $3 \cdot 10^{-10}$; die Zahlen von Thomson schwankten zwischen $6{,}8 \cdot 10^{-10}$ (negative Ionen, welche von Zink ausgesendet wurden, das mit ultraviolettem Lichte bestrahlt wurde) und $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ (Ionen, die in einem Gase durch X-Strahlen oder Radiumstrahlen hervorgebracht wurden). Diese Zahlen besaßen entschieden die erwartete Größenordnung und haben, obgleich die Übereinstimmung nur erst ziemlich angenähert war, große Bedeutung erlangt.

Die hierbei angewendete Methode war mit großen Unsicherheiten behaftet. Sie hatte im besonderen zur Voraussetzung, daß jedes Ion mit einem Tropfen vereinigt ist, und daß jeder Tropfen nur ein Ion trägt.

Harold A. Wilson vereinfachte die Methode bedeutend (1903). Er beschränkte sich darauf, die Fallgeschwindigkeit des Nebels zu messen einmal, wenn man die Schwerkraft allein wirken läßt und dann, wenn man

ihr eine elektrische Kraft entgegenwirken läßt. Wir wollen annehmen, daß v und v′ diese Geschwindigkeiten eines Tröpfchens mit der Ladung e′ und dem Gewichte mg vor und nach Einwirkung des elektrischen Feldes H seien. Unter der einzigen Annahme, daß diese konstanten Geschwindigkeiten sich zueinander wie die treibenden Kräfte verhalten, hat man (Gleichung von H. A. Wilson), selbst wenn das Stokessche Gesetz nicht streng gilt,

$$\frac{He' - mg}{mg} = \frac{v'}{v}$$

oder

$$e' = m\frac{g}{H}\left(\frac{v + v'}{v}\right).$$

Andererseits ist bei der gleichförmigen Bewegung des Falles die treibende Kraft (da das Gewicht des Tropfens $4/3\,\pi a^3 g$ ist) gleich der Kraft der Reibung, also gleich $6\pi azv$, wenn das Stokessche Gesetz gilt. Hieraus ergibt sich der Radius, folglich auch die Masse m, so daß man die Ladung e′ berechnen kann.

Unter dem Einflusse des elektrischen Feldes teilte sich nun der durch Ausdehnung in (stark ionisierter) Luft erhaltene, geladene Nebel in 2 oder sogar 3 Nebel von verschiedenen Geschwindigkeiten. Die Anwendung der oben angeführten Gleichungen auf die Bewegung dieser Nebel (von denen man annimmt, daß sie aus gleich großen Tröpfchen bestehen) ergab für die Ladungen e′ Werte, welche angenähert 1,2 und 3 proportional sind. Dadurch war das Vorhandensein mehrwertiger Tropfen erwiesen. Der für die Ladung e, welche dem am wenigsten geladenen Nebel entspricht, gefundene Wert schwankt zwischen $2{,}7 \cdot 10^{-10}$ und $4{,}4 \cdot 20^{-10}$, der Mittelwert betrug also $3{,}1 \cdot 10^{-10}$.

Die Unsicherheit war also noch groß. Neue Untersuchungen wurden mit derselben Anordnung von Przibram (mit Alkoholtröpfchen), welcher $3{,}8 \cdot 10^{-10}$ fand, dann von verschiedenen anderen Physikern ausgeführt. Das letzte und mit der größten Sorgfalt (von Begemann, 1910) erhaltene Resultat ergab den Wert $4{,}6 \cdot 10^{-10}$ (immer unter Annahme der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes). Wir werden aber sehen, daß die Messungen ganz bedeutend erleichtert worden sind durch das individuelle Studium der geladenen Teilchen.

100. Das individuelle Studium der Ladungen beweist die atomistische Struktur der Elektrizität. — Die Überlegung Wilsons bezieht sich auf ein einziges Teilchen. Aber in den vorbeschriebenen Untersuchungen hat man sie auf einen Nebel angewendet, da man annahm, daß die Tröpfchen desselben von gleicher Größe sind. Das ist

aber sicher nicht streng richtig. Man würde von allen Unsicherheiten dieser Art befreit sein, wenn man sich genau auf den Standpunkt der theoretischen Überlegung stellte, d. h. wenn man ein einzelnes Kügelchen beobachtete, welches unendlich weit von jedem anderen Kügelchen und jeglicher Wand entfernt ist.

Diese individuelle Beobachtung geladener Teilchen unter richtiger Anwendung der von H. A. Wilson angenommenen Methode ist unabhängig (1909) von Millikan und von Ehrenhaft verwirklicht worden.

Aber Ehrenhaft, welcher seine Untersuchung an Staub (welcher durch den Lichtbogen zwischen Metallelektroden erhalten worden war) ausführte, hat unglücklicherweise auf sie das Gesetz von Stokes angewendet, da er sie ohne nähere Prüfung als volle und homogene Kugeln ansah. Ich glaube, daß es sich hier in Wahrheit um unregelmäßige, schwammartige Gebilde handelt, die eine viel größere Reibung an dem Gase als Kugeln besitzen, auf die das Stokessche Gesetz sich also nicht anwenden läßt. Den Beweis dafür erblicke ich in dem Umstande, welcher von Ehrenhaft selbst hervorgehoben wird, daß viele dieser Staubteilchen, welche noch dazu ultramikroskopisch sind, keine wahrnehmbare Brownsche Bewegung besitzen. Diese Beobachtung, der man keine Bedeutung beigemessen hat, läßt auf eine enorme Reibung schließen. Und tatsächlich haben die neueren oben erwähnten (98) Messuugen von Weiß gezeigt, daß Staubteilchen, welche nach Ehrenhaft sehr kleine, zwischen $1 \cdot 10^{-10}$ und $2 \cdot 10^{-10}$ liegende Ladungen tragen sollten, Ortsveränderungen aufwiesen, welche für Ne ganz normale Werte ergeben. Diese Stäubchen trugen also Ladungen von der ungefähren Größe von $4{,}5 \cdot 10^{-10}$.

Millikan, welcher mit sicherlich massiven Tröpfchen (die durch Verstäubung einer Flüssigkeit entstanden waren) arbeitete, hat Versuche angestellt, welche von dem vorerwähnten Einwurf frei sind. Diese Tröpfchen wurden durch einen Luftstrom in die Nähe eines feinen, mit einer Nadel in die obere Platte eines ebenen, horizontalen Kondensators gestochenen Loches geführt. Einige von ihnen traten durch das Loch hindurch und wurden zwischen den Platten seitlich beleuchtet. Sie konnten mit Hilfe einer Visiervorrichtung (wie in der Anordnung von de Broglie) verfolgt werden, da sie als leuchtende Sterne auf einem schwarzen Grunde erschienen. Das elektrische Feld von der Größenordnung von 4000 Volt pro cm wirkte im umgekehrten Sinne zur Schwerkraft und überwog dieselbe im allgemeinen. Man hatte es demnach in der Hand, dasselbe Tröpfchen mehrere Stunden lang schwebend zu erhalten, ohne es aus dem Auge zu verlieren, indem man es unter dem

Einflusse des Feldes aufsteigen, dann bei abgestelltem elektrischen Felde wieder fallen ließ usf.[1]).

Da das Tröpfchen, wenn es aus einem nicht flüchtigen Stoffe besteht, stets gleich groß bleibt, so nimmt seine Fallgeschwindigkeit stets wieder denselben konstanten Wert v an. Ebenso vollzieht sich die aufsteigende Bewegung mit derselben konstanten Geschwindigkeit v′. Aber bei langer Dauer der Beobachtung kommt es manchmal vor, daß diese Geschwindigkeit der aufsteigenden Bewegung plötzlich diskontinuierlich von dem Werte v′ auf einen anderen Wert v'_1, welcher größer oder kleiner ist, springt. Die Ladung des Tröpfchens ist demnach sprungweise von dem Werte e′ auf einen anderen Wert e'_1 übergegangen. Diese sprungweise Änderung wird häufiger, wenn man das Gas, in dem sich das Tröpfchen bewegt, einer ionisierenden Strahlung aussetzt. Es ist danach nur natürlich, diese Ladungsänderung dem Umstande zuzuschreiben, daß ein dem Stäubchen benachbartes Ion durch elektrische Influenz, so wie wir oben auseinandergesetzt haben, weggefangen wird.

Diese schönen Beobachtungen Millikans haben ganz strenge und direkt den Beweis für die atomistische Struktur der Elektrizität geliefert. Schreiben wir nämlich die Gleichung von Wilson vor, dann nach der plötzlichen Ladungsänderung und dividieren wir Glied für Glied beide so erhaltene Gleichungen, so erhalten wir für das Verhältnis der beiden Ladungen e′ und e'_1

$$\frac{e}{e'_1} : \frac{v+v'}{v+v'_1}$$

oder

$$\frac{e'}{v+v''} = \frac{e'_1}{v+v'_1} = \frac{e'_2}{v+v'_2} - \ldots .$$

Die aufeinanderfolgenden Ladungen des Tropfens sind also ganzzahlige Vielfache ein und derselben Elementarladung e, wenn die Summen $v+v'$; $v+v'_1$ usw. ganzen Zahlen proportional (d. h. gleich den Produkten verschiedener ganzer Zahlen mit demselben Faktor) sind. Weiter unterscheiden sich im allgemeinen die ganzen Zahlen, welche zwei aufeinanderfolgenden Ladungen entsprechen, nur um eine Einheit voneinander. Es entspricht dies der Aufnahme einer Elementarladung (obwohl auch die Aufnahme eines mehrwertigen Ions erfolgen kann).

Das kann man gerade aus den von Millikan[2]) veröffentlichten Zahlen beweisen. Die aufeinanderfolgenden Werte von $v+v'$ und da-

[1]) Wegen aller auf die Millikansche Arbeit bezüglichen Einzelheiten sehe man das Original Phys. Review **1911**, 349—397 nach.

[2]) In Wahrheit hat Millikan seine Resultate in anderer Form veröffentlicht und gibt nacheinander die absoluten Werte der erhaltenen Ladungen, indem

her auch die entsprechenden Ladungen für einen bestimmten Öltropfen verhalten sich z. B. zueinander wie die Zahlen

2,00; 4,01; 3,01; 2,00; 1,00; 1,99; 2,98; 1,00;

d. h. wenigstens auf 1 % genau wie die ganzen Zahlen

2; 4; 3; 2; 1; 2; 3; 1.

Für einen anderen Tropfen verhalten sich die aus den Geschwindigkeiten berechneten, aufeinanderfolgenden Ladungen zueinander ebenso wie die ganzen Zahlen

5, 6, 7, 8, 7, 6, 5, 4, 5, 6, 5, 4, 6, 5, 4

mit Abweichungen von der Größenordnung von 3 %, d. h. ganz mit der Genauigkeit, welche die Geschwindigkeitsmessung erlaubt.

Wie Millikan hervorgehoben hat, ist diese Genauigkeit mit der vergleichbar, mit welcher sich meistens die Chemiker beim Beweise der Anwendbarkeit der Diskontinuitätsgesetze begnügen, welche sich aus der atomistischen Struktur der Materie ableiten.

Die oben gegebenen Zahlenbeispiele zeigen, daß man sehr schnell erkennen kann, in welchen Augenblicken ein gegebenes Tröpfchen eine einzelne Elementarladung trägt. Wenn man dann, wie es de Broglie oder Weiß (98) getan haben, die Lebhaftigkeit $\frac{X^2}{t}$ seiner Brownschen Bewegung mißt, so kann man daraus das Produkt N e der Townsendschen Gleichung ableiten. Das hat Fletcher im Millikanschen Laboratorium getan; 1700 Bestimmungen, welche sich auf 9 Tropfen verteilen, haben ihm für dieses Produkt den Wert

$$28{,}8 \cdot 10^{13}$$

geliefert, welcher um 2 % mit dem an Elektrolyten gemessenen Werte übereinstimmt.

Kurz, die Millikanschen Untersuchungen haben definitiv die Existenz eines Atoms der Elektrizität bewiesen, welches gleich der Ladung ist, die ein Wasserstoffion eines Elektrolyten trägt.

101. Wert der Elementarladung. Diskussion. — Aber es bleibt noch der genaue Wert dieser Elementarladung, dessen Existenz nunmehr sichergestellt ist, zu ermitteln. Dazu muß die Masse m des Tröpfchens bestimmt werden, weil die Wilsonsche Gleichung nur das Verhältnis e/m ergibt, und man bis jetzt noch keinen besseren Weg als die Anwendung des Stokesschen Gesetzes

$$m g = 6 \pi a z v$$

er das Stokessche Gesetz mit der Wilsonschen Gleichung kombiniert. Ich meine, daß es besser ist, zunächst die Tatsachen hervorzuheben, die auch für den Fall bestehen bleiben, daß das Stokessche Gesetz sich gar nicht auf Tröpfchen anwenden ließe, welche in einem Gase fallen.

gefunden hat, dessen angemessene Korrektion man sich hat angelegen sein lassen.

Zunächst ist es nicht zweifelhaft, daß das Produkt $6 \pi a z v$ den Reibungswiderstand, welchen ein in einem Gase in Bewegung befindliches mikroskopisches Kügelchen durch die Geschwindigkeit v erfährt, nicht genau ausdrücken kann. Dieser Ausdruck ließ sich auf Flüssigkeiten anwenden (59—61), aber in diesem Falle war der Radius a sehr groß im Verhältnisse zu der freien Weglänge L der Moleküle des Mediums, während er bei Gasen von der gleichen Größenordnung ist. Daß die Reibung hier kleiner ist, erkennt man, wenn man bedenkt, daß überhaupt keine Reibung vorhanden wäre, wenn L sehr groß würde, d. h. wenn es sich gar nicht mehr um ein Gas handelte, so daß sich aus der Formel eine von dem Drucke unabhängige Reibung ergäbe[1]). Eine vollkommenere Theorie, welche wir Cunningham verdanken, führt dazu, für die Werte des Reibungswiderstandes den Ausdruck $6 \pi a z v$ dividirt durch

$$1 + 1{,}63 \frac{L}{a} \frac{1}{2 - f}$$

zu setzen, wobei f das Verhältnis der Anzahl der Molekülstöße, welche eine normale Reflexion zur Folge haben (elastischen Stöße), zur Gesamtzahl der Stöße, die das Kügelchen erfährt, bedeutet.

Millikan hat sich mit der Annahme begnügt, daß der Reibungswiderstand durch den Ausdruck wiedergegeben werden könne

$$\frac{6 \pi a z v}{1 + \alpha \frac{L}{a}},$$

und hat die Konstante α durch die Bedingung zu bestimmen versucht, daß alle seine Tropfen genau denselben Wert für e ergeben. Mit dem Werte 0,81[2]) für α fallen die Werte von $e \cdot 10^{10}$, welche sich auf verschiedene Tropfen beziehen, zwischen die Grenzen 4,86 und 4,92 (ohne die Korrektion würden sie zwischen 4,7 und 7 schwanken). Millikan schließt daraus für e auf den Wert $4{,}89 \cdot 10^{-10}$, also für N auf den Wert

$$59 \cdot 10^{22},$$

[1]) Vergl. 46, Anm. 2.

[2]) Das ist der von Cunningham für den Fall $f = 0$ (vollkommen rauhes Kügelchen) berechnete Wert. Diese vollkommene Rauhigkeit anzunehmen, scheint mir Schwierigkeiten zu bereiten: eine Kugel, welche sich schräg gegen eine selbst aus lauter, einigermaßen genau aneinander stoßenden Kugeln bestehende Oberfläche bewegt, könnte wohl auf demselben Wege zurückprallen, aber das wäre eine Ausnahme. Und die mittlere Richtung des Rückpralls kann, wenn es sich nicht um eine normale Reflexion handelt, nicht sehr weit von jener Richtung abweichen.

welcher alles in allem in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem früher von mir gegebenen, aus meinen Bestimmungen abgeleiteten mittleren Werte $66 \cdot 10^{22}$ steht.

Millikan glaubt, daß der Fehler seines Resultats beträchtlich kleiner als 1 : 2000 ist. Ich muß aber gestehen, daß eine so hohe Genauigkeit mir sehr zweifelhaft erscheint[1]) in Anbetracht der Korrektion, die er an dem Stokesschen Gesetze vornehmen mußte, um die Masse eines Kügelchens aus der Fallgeschwindigkeit in Luft abzuleiten.

Roux hat in meinem Laboratorium die Versuche wieder aufgenommen und hat die Fallgeschwindigkeit ein und desselben Kügelchens in Luft und in einer Flüssigkeit gemessen[2]). Da in dieser Flüssigkeit das Stokessche Gesetz anwendbar ist, so ergibt diese letzere Messung ohne Korrektion den genauen Wert des Kugelradius.

Roux hat seine Untersuchungen mit Kügelchen aus pulverisiertem, flüssigem Schwefel, welcher bei gewöhnlicher Temperatur glasig ist, ausgeführt und hat gefunden, daß die Cunninghamsche Formel zwar anwendbar ist, aber mit einem Werte des Koeffizienten f, der nahe gleich 1 ist (die Oberfläche ist nämlich viel eher glatt als rauh). Dann hat er wie Millikan im Mikroskop mehrere Stunden lang ein und dasselbe Kügelchen verfolgt, welches unter der Wirkung der Schwerkraft herabsinkt, unter der Wirkung des elektrischen Feldes wieder aufsteigt und bisweilen unter den Augen des Beobachters plötzlich ein Elektron aufnimmt oder verliert.

Auf diese Weise fand er, daß die Ladung e zwischen den Werten $4 \cdot 10^{-10}$ und $4{,}4 \cdot 10^{-10}$ liegt, oder daß N auf $\pm 5\%$ genau den Wert $69 \cdot 10^{22}$ hat, welcher praktisch identisch mit dem ist, welchen mir das Studium der Brownschen Bewegung geliefert hat. Wenn man auf die Millikanschen Resultate die Korrektion, welche die Versuche von Roux fordern, anwendet, so findet man für N den Wert $65 \cdot 10^{22}$. Kurz es scheint eine Unsicherheit von einigen Prozenten bestehen zu bleiben.

102. Die Korpuskeln. Untersuchungen von Joseph Thomson. — Aus den schönen Arbeiten J. Thomsons ergibt sich, daß das Atom der Elektrizität, dessen Existenz wir eben festgestellt haben, ein wesentlicher Bestandteile der Materie ist.

Nachdem einmal die elektrische Ladung der Kathodenstrahlen bewiesen worden war, mußte man darauf bedacht sein, die beiden Gleichungen aufzulösen, welche durch die Anwendung der bekannten elektrodynamischen

---

[1]) Um so mehr, als Millikan selbst in einer späteren Veröffentlichung den von ihm für N angenommenen Wert um 2% erhöht.

[2]) Wegen Einzelheiten dieser schwierigen Versuche sei verwiesen auf Roux, Doktordissertation und Ann. chim. phys. 1913.

Gesetze die elektrische und magnetische Ablenkung eines elektrisch geladenen Geschosses erklären, dessen Ladung e, dessen Masse m und dessen Geschwindigkeit v ist. Dies tat Thomson zuerst durch die Feststellung, daß tatsächlich die Kathodenstrahlen negativ geladen sind[1]).

Thomson fand auf diese Weise für die Geschwindigkeit Werte, welche die Größenordnung 50000 km pro Sekunde in einer gewöhnlichen Crookesschen Röhre besitzen, und welche übrigens stark von der bei der Entladung angewendeten Potentialdifferenz abhängig sind (ebenso wie die Geschwindigkeit eines fallenden Steines von der Höhe des Falles abhänig ist).

Aber das Verhältnis $^e/_m$ ist unabhängig von allen Umständen, und ist nach den zuverlässigsten Messungen 1830 mal so groß als das Verhältnis der Ladung zur Masse eines Wasserstoffiones eines Elektrolyten. Es hat diesen Wert unabhängig von der Natur des Gases, in welchem sich die Entladung vollzieht, und unabhängig von dem Metall der Elektroden; es behält denselben auch bei in den langsamen Lenardschen Kathodenstrahlen (1000 km pro Sekunde), welche durch metallische Oberflächen (Zink, Alkalimetalle usw.) ausgesendet werden, die ultraviolettes Licht trifft. Um diese Unveränderlichkeit zu erklären, hat Thomson sogleich angenommen (und alle später gefundenen Tatsachen haben seine Theorie nur bestätigt), daß die von der Kathode ausgeschleuderten Teilchen stets die gleiche Größe besitzen, und daß jedes von ihnen ein einziges negatives Elektrizitätsatom trägt, infolgedessen also ungefähr den 1800. Teil so schwer ist als das leichteste aller Atome. Da man weiter dieselben mit jeder beliebigen Materie, d. h. also mit jedem beliebigen Atom hervorrufen kann, so bilden diese materiellen Elemente einen universellen und gemeinschaftlichen Bestandteil aller Atome; Thomson hat vorgeschlagen, sie Korpuskeln zu nennen.

Man kann sich ein Korpuskel nicht unabhängig von seiner negativen Ladung, die es trägt, vorstellen: es ist untrennbar von dieser Ladung, es wird durch diese Ladung bedingt.

Beiläufig wird die hohe Leitfähigkeit der Metalle sehr einfach dadurch erklärt (Thomson, Drude), daß man annimmt, daß wenigstens gewisse Korpuskeln, die in ihren Atomen gegenwärtig sind, sich unter der Einwirkung selbst des schwächsten elektrischen Feldes von einem Atom zum andern fortbewegen oder in der Metallmasse genau so frei bewegen,

[1]) Der Hauptwert der Entdeckung der Ladung der Kathodenstrahlen liegt vornehmlich darin, daß sie zur Entdeckung des negativen Elektrons verholfen hat.

wie die Moleküle in einem Gase[1]). Wenn wir uns daran erinnern, bis zu welchem Grade die Materie von Hohlräumen durchsetzt ist (94), wird uns diese Hypothese nicht allzusehr in Erstaunen setzen. Der elektrische Strom, welcher in den Elektrolyten in einer Fortbewegung von geladenen Atomen besteht, besteht in den Metallen aus einem Strom von Korpuskeln, welche zu keiner chemischen Erscheinung Anlaß geben können, wenn sie eine Lötstelle zwischen Zink und Kupfer passieren, weil die Korpuskeln, in Zink und Kupfer ganz dieselben sind. Die Wirkung eines Magneten auf eine Strombahn unterscheidet sich im Grunde nicht von der Wirkung eines Magneten auf die Kathodenstrahlen. Und das Laplacesche Gesetz gibt uns, wenn man es so auffaßt, unmittelbar für jeden Punkt den Wert und die Richtung der Magnetisierung, welche von einem einzigen elektrisch geladenen, in Bewegung befindlichen abgeschleuderten Teilchen hervorgerufen wird[2]).

Solange man auch nicht annähernd die Ladung eines einzelnen von der Kathode abgeschleuderten Teilchens messen konnte und im Zweifel darüber war, ob man diese Teilchen als Atomtrümmer ansehen dürfte, blieb der Einwand doch immer erlaubt, daß der hohe Wert des Verhältnisses $^e/_m$ sich ebensogut durch die Größe der Ladung als die Kleinheit der Masse erklären ließe. Wie wir gesehen haben (99), hat aber Thomson die Ladung der Tröpfchen genau messen können, welche er durch adiabatische Ausdehnung von feuchter Luft erhielt, die keine andere Ionen enthielt als die negativen, von einer metallischen Oberfläche, welche mit ultraviolettem Lichte beleuchtet wurde, stammenden Korpuskeln. Wenn die Ladung dieser Korpuskeln 1800 Elektrons betrüge, so würde die Ladung eines Tröpfchens mindestens 1800 mal so groß als die gefundene sein[3]).

Das zwingt uns zu der Annahme, daß das Korpuskel eine viel kleinere Masse als jedes Atom besitzt. Genauer ist die Masse dieses materiellen Elementes, welches das kleinste bisher erreichte ist, der Quotient der Masse eines Wasserstoffatoms durch 1835 oder in Grammen

$$8 \cdot 10^{-28}.$$

[1]) Eine eingehende Betrachtung zeigt uns, daß man damit gleichzeitig auch die anderen wesentlichen Eigenschaften des metallischen Zustandes, als die Undurchsichtigkeit, den Metallglanz, die Wärmeleitfähigkeit erklären kann.

[2]) Der klassische Laplacesche Ausdruck $\frac{I\,ds\,\sin\alpha}{r^2}$ ergibt für das durch ein Teilchen erzeugte Feld den Wert $\frac{e\,v\,\sin\alpha}{r^2}$

[3]) Es ist leicht, sich davon zu überzeugen, daß die Nebeltröpfchen die gesamte elektrische Ladung des Gases an sich gerissen haben, und durch Einwirkung eines elektrischen Feldes zu beweisen, daß alle geladen sind; die mehrwertigen (H. A. Wilson) würden demnach mehrere Male 1800 Elektrons tragen.

Thomson ging aber noch einen Schritt weiter und konnte uns schließlich eine Vorstellung von den Dimensionen der Korpuskeln geben. Die kinetische Energie $\frac{1}{2}mv^2$ eines in Bewegung befindlichen Korpuskels kann nur größer sein als die Energie der Magnetisierung, welche im Vakuum durch die Bewegung dieses Korpuskels hervorgerufen wird. Man findet so[1]), daß der Diameter eines Korpuskels kleiner als $\frac{1}{3}10^{-12}$ sein muß, d. h. kleiner als 0,00001 des Diameters der Stoßsphäre der kleinsten Atome.

Aus Gründen, die ich hier nicht näher auseinandersetzen kann, ist es wahrscheinlich, daß diese obere Grenze wirklich erreicht wird, d. h. daß die gesamte Trägheit des Korpuskels auf die Magnetisierung zurückzuführen ist, welche es auf seiner Bewegung wie eine Spur begleitet. Es ist wohl möglich, daß dies für jede, selbst die neutrale Materie zutrifft, wenn diese Neutralität einfach durch die Gleichheit der auf ihr hafteten Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens bedingt ist (oder aus denen sie vielleicht völlig besteht). Jede Trägheit wäre dann elektromagnetischen Ursprungs. Ich kann ebensowenig hier auseinanderseitzen, wie dann die Masse eines fortgeschleuderten Teilchens, welche genau konstant ist, wenn seine Geschwindigkeit 100000 km pro Sekunde nicht erreicht, in Wirklichkeit mit dieser Geschwindigkeit zunächst langsam, dann immer schneller und schneller wächst, und schließlich unendlich groß wird für eine der Lichtgeschwindigkeit gleiche Geschwindigkeit, so daß keine Materie diese Geschwindigkeit erreichen kann (H. A. Lorentz).

103. Kanalstrahlen. — Außer den Kathoden- und X-Strahlen beobachtet man in den Crookesschen Röhren eine dritte Strahlenart, welche ebenfalls wichtig ist.

Bei noch nicht sehr kleinen Drucken (0,1 mm) umgibt die Kathode eine (bei Luft violett) leuchtende Glimmschicht, ohne sie zu berühren (von der Art einer Oberfläche gleichen Potentials). Sie entfernt sich von ihr und wird verwischt, wenn der Druck sinkt, aber ihre innere Grenze bleibt einigermaßen scharf und befindet sich 1 oder 2 cm von der Kathode entfernt, wenn die Kathodenstrahlen schon stark geworden sind.

Man sieht dann dicht an der Oberfläche der Kathode selbst eine andere ziemlich lebhafte (bei Luft orange) Leuchterscheinung, welche sich, immer schwächer werdend, einige mm von dieser Kathode erstreckt. Sie wird hervorgerufen durch Strahlen, welche von der inneren Grenze der

---

[1]) Es genügt, den Ausdruck $\frac{H^2}{8\pi}dv$ für jeden Raum außerhalb der Kugel mit dem Radius a zu integrieren, indem man sich dessen bewußt ist, daß (Gesetz von Laplace) das magnetische Feld H in jedem Punkt gleich $\frac{e\,v\sin\alpha}{r^2}$ ist.

Glimmschicht stammen (denn jedes Hindernis, welches sich innerhalb dieser Grenze befindet, wirft seinen Schatten, und zwar nur unter diesen Verhältnissen, auf die Kathode). Die Geschwindigkeit dieser Strahlen nimmt wahrscheinlich von der leuchtenden Hülle bis zur Kathode zu (so zwar, daß sie in der Nähe derselben ein Maximum der Leuchtwirkung hervorrufen).

Um sie besser beobachten zu können, kam Goldstein (1886) auf den glücklichen Gedanken, einen Kanal in der Kathode, auf welche sie zustreben, anzubringen. Wenn diese Kathode die Röhre in zwei Teile teilt (man hat seitdem erkannt, daß das Wesentliche der Erscheinung darin liegt, daß der Raum, welcher hinter der Kathode liegt, in elektrischer Beziehung geschützt ist), so geht ein Strahlenbündel durch den Kanal, kann in der Röhre mehrere Dezimeter durchlaufen und bezeichnet schließlich seinen Ankunftspunkt auf der Wandung durch eine blasse Fluoreszenz.

Ich habe in der folgenden schematischen Zeichnung die Beziehungen der drei Arten von Strahlen, welche in den Crookesschen Röhren erzeugt werden[1]), zueinander darzustellen versucht.

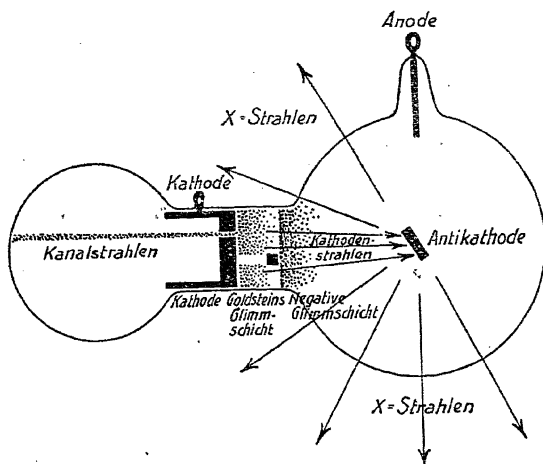



Fig. 13. — Strahlen der Crookesschen Röhren.

Nachdem man einmal die elektrische Ladung der Kathodenstrahlen erkannt hatte, suchte man natürlich zu ergründen, ob die von Goldstein entdeckten Strahlen, welche sich nicht etwa von der Kathode entfernen, sondern nach ihr hinstreben, nicht positiv geladen sind.

---

[1]) Es muß hinzugefügt werden (Villard), daß die Kathodenstrahlen nur an den Punkten der Kathode entstehen, welche von Goldsteinstrahlen getroffen werden.

statistisches Gleichgewicht[1]) zwischen der durch die thermische Bewegung hervorgerufenen Unordnung und der durch das Feld H bewirkten Orientierung besteht, die Maximalmagnetisierung M_0 aus der zu beobachtenden, durch das Feld bewirkten Magnetisierung mit dem Moment M[2]).

Diese schöne Theorie setzte ein wenig magnetisierbares Medium voraus. Pierre Weiß zeigte, daß sie auch auf einen festen Stoff anwendbar ist; er erklärte obendrein den Ferromagnetismus (durch die Hypothese eines sehr kräftigen inneren Feldes, welches auf die gegenseitigen Einwirkungen der Moleküle zurückzuführen sei). Er konnte so die Werte des Maximalmomentes M_0 pro Grammatom für verschiedene Atome aus dem Versuche ableiten. Gleichzeitig machte er die sehr wichtige Entdeckung, daß diese Werte ganzzahlige Vielfache derselben Zahl (1123 cm . g . Sek. = Einheiten) sind.

Nun, kurz vorher hatte Ritz zur Erklärung der Emmissionsspektren die Vermutung ausgesprochen, daß in ein und demselben Atome gleichwertige Magnete vorhanden sind, von denen sich einer an das Ende des anderen anzulegen vermag[3]). Weiß seinerseits wurde zu der Annahme geführt, daß nicht nur in derselben Art von Atomen, sondern in allen Atomen kleine gleichwertige Magnete als ein neuer allgemeiner Bestandteil der Materie vorhanden seien, welche er Magnetonen nannte. Diese Magnetonen würden sich in einer Reihe hintereinander oder parallel zueinander anordnen können, wobei sich ihre Momente addieren würden, aber sie könnten sich auch in astatischen Paaren einander entgegenstellen und hätten dann die äußere Wirkung Null. Das ist die einzige Vorstellung, welche bis jetzt zugleich von dem Gesetze von Pierre Weiß und den Versuchsresultaten von Balmer, Rydberg und Ritz, die sich auf die Linienserien beziehen, Rechenschaft gibt. Die Länge dieses Elementar-

---

[1]) Eine analoge Theorie gibt von der elektrischen Doppelbrechung (Kerr) und der jüngst von A. Cotton und H. Mouton entdeckten magnetischen Doppelbrechung Rechenschaft.

[2]) Dieses zu beobachtende Moment M ist für geringe Werte von $\frac{H}{RT}$ gleich $\frac{M_0 H}{3RT}$. (Man erkennt das früher von Curie entdeckte Gesetz des Temperatureinflusses wieder).

[3]) Wir wollen annehmen, daß p identische Magnete von der Länge a aneinandergereiht seien. In der Verlängerung dieser Reihe, im Abstande 2a, soll sich dann ein Elektron befinden, welches nur in der zu den Magneten senkrechten Ebene beweglich ist, und in dem von den Endpolen gebildeten magnetischen Felde mit einer Frequenz von der Form $A\left[\frac{1}{4}-\frac{1}{(2+p)^2}\right]$ schwingen soll. Entsprechend den Werten von p erhält man so die Balmersche Serie des gewöhnlichen Wasserstoffspektrums.

magneten[1]) wird ungefähr den zehnmilliardsten Teil eines Zentimeters, also den hundertsten Teil des Durchmessers der Stoßsphäre der Atome betragen.

Aber die Magnete würden nur auf der Oberfläche sich befinden: die Messungen der Magnetisierung zeigen tatsächlich, daß schwache physikalische oder chemische Änderungen die Zahl der Magnetonen des Atoms, die sich in demselben Sinne verschieben, ändern können.

Wir werden im folgenden einen noch tieferen Einblick in den Bau der Materie gewinnen.

[1]) Sie wurde bestimmt unter den Bedingungen, Rechenschaft zu geben von den Frequenzen der Wasserstofflinien (in der Ritzschen Vorstellung) und dem Magneton das Moment $\frac{1123}{N}$ ($= 16{,}5 \cdot 10^{-22}$) zu geben.

Ich muß hinzufügen, daß das Interesse an der Ritzschen Theorie sich von dem Augenblicke an vermindert hat, als eine Theorie von Bohr (Anhang) die Linienspektren viel besser erklärt hat, ohne magnetische Kräfte heranzuziehen.

Die atomistische Theorie des Magnetismus bleibt rätselhaft.

Kapitel VIII.

AUF- UND ABBAU DER ATOME.

Atomverwandlungen.

105. Radioaktivität. — Durch die Entladung in den verdünnten Gasen haben wir drei Arten von Strahlungen kennen gelernt, welche die Eigenschaften gemeinschaftlich haben, einen Eindruck auf der photographischen Platte hervorzurufen, verschiedenartige Fluoreszenzen zu erzeugen und die Gase, welche sie durchdringen, leitend zu machen.

Es gibt Stoffe, welche ohne äußere Anregung fortdauernd analoge Strahlen aussenden. Diese hervorragend wichtige Entdeckung wurde im Jahre 1896 von Henri Becquerel an den Uraniumverbindungen und dem metallischen Uranium selbst gemacht. Die Uranstrahlen haben eine geringe aber konstante Intensität, welche in der Kälte und in der Wärme, im Licht und in der Dunkelheit, am Mittag und um Mitternacht[1]) dieselbe bleibt. Diese Intensität hängt nur von der Masse des Uraniums ab und nicht von dem Verbindungszustande, in dem es sich befindet, so daß zwei verschiedene uraniumhaltige Stoffe, welche in sehr dünner Schicht (zur Vermeidung von Absorption in der Schicht) derart ausgebreitet sind, daß beide im Quadratzentimeter gleichviel Uranium enthalten, auf die gleiche Oberfläche dieselbe Strahlung geben. Es handelt sich also um eine Eigenschaft des Atoms: dort, wo sich Uraniumatome befinden, wird fortwährend Energie abgegeben. Wir werden hierdurch zum ersten Male auf den Gedanken gebracht, daß im Innern der Atome ein Vorgang stattfinden kann, daß die Atome nicht unveränderlich sind (Pierre und Marie Curie). Diese Eigenschaft eines Atoms hat man Radioaktivität[2]) genannt.

---

[1]) Dieser letzte Punkt, welcher von Curie festgestellt wurde, beseitigt die Hypothese einer Erregung durch eine unsichtbare Sonnenstrahlung.

[2]) Dieses Wort ist von Frau Curie eingeführt worden. Wohlverstanden ist eine Substanz nicht radioaktiv (ebensowenig wie es eine Crookessche Röhre ist), wenn sie nur zeitweise ionisierende Strahlen, z. B. infolge einer chemischen Reaktion, aussendet (wie es beleuchtete Metalle oder in Oxydation befindliche Phosphor usw. tun).

Es war wenig wahrscheinlich, daß nur das Uranium diese Eigenschaft besitzen sollte. Von verschiedenen Seiten begann man daher eine systematische Untersuchung der verschiedenen bekannten einfachen Stoffe. G. C. Schmidt stellte zuerst die Radioaktivität des Thoriums und seiner Verbindungen fest, die ungefähr von gleicher Intensität wie die des Uraniums ist. Später hat man dank der großen Vervollkommnung der Meßmethoden eine gewisse, aber nur den tausendsten Teil so große Radioaktivität am Kalium und Rubidium entdecken können. Es ist wohl die Vermutung gerechtfertigt, daß alle Arten von Atomen in sehr verschiedenem Grade radioaktiv sind.

Frau Curie kam auf den Gedanken, statt schon rein hergestellter Stoffe die natürlichen Mineralien zu untersuchen. Sie erkannte dabei, daß gewisse Gesteine (vor allem die Pechblende) bis 8 mal so aktiv sind, als ihr Gehalt an Uranium oder Thorium es hätte vermuten lassen; sie mußte deshalb schließen, daß ihre Radioaktivität der Gegenwart von Spuren noch unbekannter, sehr stark radioaktiver Elemente zuzuschreiben sei. Man weiß, wie glänzend diese schöne Hypothese bewiesen worden ist, und wie Pierre und Marie Curie durch Auflösung und fraktionierte Fällung (wobei man mit dem Elektrometer die Reinigung der Produkte verfolgt) aus den verschiedenen uraniumhaltigen Mineralien fortschreitend radioaktivere Produkte, welche durch Selbstfluoreszenz leuchten, und schließlich reine Salze eines neuen Erdalkalimetalles, des Radiums, mit dem Atomgewichte 226,5 darstellen konnten, welches durch sein Spektrum und seine Eigenschaften (mit Ausnahme der Radioaktivität) dem Barium analog und mindestens 1000000 mal so aktiv als Uranium ist (1898—1902). Im Verlaufe der Untersuchuug hatte M. Curie auch, ohne es zu isolieren, ein anderes stark radioaktives Element, das Polonium, charakterisiert, welches dem Wismuth analog ist, und kurz darauf hatte Debierne in denselben Mineralien ein Element festgestellt, welches bei der Fraktionierung die seltenen Erden begleitet, das Aktinium.

An den sehr aktiven Präparaten, die man von da an darstellen konnte, war eine Analyse der Strahlungen leicht zu ermöglichen; man fand dabei bald die drei Arten von Strahlungen, welche an den Crookesschen Röhren entdeckt worden waren, und konnte sie nach ähnlichen Verfahren studieren, nämlich:

α-Strahlen oder positive (Kanal-)Strahlen (Rutherford), welche aus abgeschleuderten, positiv geladenen Teilchen bestehen, deren Masse von der Größenordnung der Atommassen ist, und deren Geschwindigkeit 20000 km pro Sekunde überschreiten kann. Sie sind infolgedessen viel

durchdringender wie die Goldsteinstrahlen, werden aber trotzdem nach einem Wege von einigen Zentimetern in Luft vollkommen aufgehalten;

β-Strahlen oder negative Strahlen (Giesel, Meyer und Schweidler, Becquerel), welche aus Korpuskeln bestehen, deren Geschwindigkeit $^9/_{10}$ derjenigen des Lichtes übersteigen kann. Es sind Kathodenstrahlen von großem Durchdringungsvermögen, welche durch eine Luftschicht von 1 m Dicke kaum geschwächt werden;

nicht ablenkbare (Villard) und außerordentlich durchdringende γ-Strahlen, welche eine 1 cm dicke Bleischicht passieren, ohne um die Hälfte abgeschwächt zu werden. Sie sind sehr ähnlich den X-Strahlen, von denen sie sich ohne Zweifel ihrer Natur nach nicht mehr unterscheiden, wie das blaue vom roten Licht.

Diese drei Strahlengattungen, von denen jede ihre nach der radioaktiven Quelle veränderlichen Eigenschaften hat, werden nicht in konstantem Verhältnisse ausgesendet und werden auch im allgemeinen nicht alle von demselben Elemente abgegeben (z. B. entsendet das Polonium nur α-Strahlen).

Pierre Curie hat gefunden (1903), daß die ausgestrahlte Gesamtenergie, welche in einem mit absorbierenden Wänden versehenen Kalorimeter gemessen werden kann, einen ungeheuren, von der Temperatur unabhängigen Wert hat. Ein verschlossenes, Radium enthaltendes Gefäß gibt im stationären Zustande 130 Kalorien pro Stunde und pro Gramm Radium ab. Oder es gibt, wenn man diese Bezeichnungsweise vorsieht, in ungefähr 2 Tagen ohne wesentliche Änderung eine solche Wärmemenge ab, wie sie von einem gleichen Gewicht Kohle bei deren Verbrennung erzeugt würde. Das macht es verständlich, daß man in der Radioaktivität die wirksame Ursache des Zentralfeuers oder die der Strahlung der Sonne und der Gestirne hat suchen können.

106. Die Radioaktivität ist das Zeichen eines Atomzerfalles. — Pierre und Marie Curie bemerkten (1899), daß eine feste Oberfläche irgendwelcher Art, welche sich in demselben Raume wie das radiumhaltige Salz befindet (der Art, daß der Weg von dem Salz zu der Oberfläche ausschließlich durch Luft führt) radioaktiv zu werden scheint: diese induzierte Radioaktivität[1]), welche von der Natur der Oberfläche unabhängig ist, nimmt immer mehr ab, sobald die Oberfläche dem Einflusse des Radiums entzogen wird, und wird nach einem Tage praktisch Null. Rutherford fand bald dieselbe Eigenschaft am Thorium wieder, welches eine etwas beständigere Radioaktivität induziert.

[1]) Bei uns ist heute der Ausdruck „radioaktiver Niederschlag" üblich. (Anm. d. Herausgebers.)

Diese induzierten Radioaktivitäten treten überall dort auf, wohin ein von dem radioaktiven Ausgangspräparate abgegebenes Gas durch Diffusion dringt. Rutherford vertrat die Anschauung, daß tatsächlich materielle gasförmige Emanationen fortwährend vom Radium und Thorium erzeugt werden. Wenn man Luft, welche mit einem Thoriumsalz in Berührung war, in ein anderes Gefäß übersaugt, so findet man, daß dieselbe leitend bleibt, als wenn sie ein inneres ionisierendes Agens enthielte. Diese spontane Ionisation vermindert sich in geometrischer Progression und zwar in jeder Minute ungefähr auf die Hälfte. Ebenso verhält sich auch Luft, welche über ein radiumhaltiges Salz gestrichen ist, nur ist die Abnahme hier langsamer, ungefähr auf die Hälfte in jedem Zeitraum von 4 Tagen.

Rutherford schloß hieraus, daß die Radioaktivität eines Elementes nicht die Gegenwart der Atome dieses Elementes anzeigt, sondern ihr Verschwinden, ihre Umwandlung in Atome anderer Art. Die Radioaktivität des Radiums z. B. verrät uns die Zerstörung der Radiumatome unter Auftreten von Emanationsatomen, und wenn eine gegebene Radiummasse uns veränderlich erscheint, so hat das nur darin seinen Grund, weil unsere Messungen keine genügend lange Zeit umfassen. Die Radioaktivität der Emanation beweist uns die Zerstörung der Atome dieses Gases im Verhältnis von 1 : 2 in 4 Tagen unter Auftreten von neuen Atomen, welche in diesem Falle einen festen Niederschlag auf den Gegenständen, welche die Emanation berührt, erzeugen. Die Atome dieses Niederschlages vergehen auch ihrerseits im Verhältnisse 1 : 2 in ungefähr einer halben Stunde, und das erklärt die oben erwähnte induzierte Radioaktivität. Und so fort.

Die genialen Vorstellungen Rutherfords sind in jeder Hinsicht bestätigt worden. Man hat eine Radiumemanation isolieren können, welche ohne Unterbrechung von diesem Element in einem Verhältnisse von 0,1 cmm pro Tag und Gramm abgegeben wird. Dieses Gas verflüssigt sich bei -65^0 unter Atmosphärendruck und wird bei -71^0 fest (indem es einen von selbst leuchtenden festen Stoff gibt). Es ist wie das Argon chemisch indifferent, also einatomig; seine Dichte (Ramsay) und seine Austrittsgeschwindigkeit aus einer kleinen Öffnung (Debierne) führen auf das Atomgewicht 222; es besitzt ein eigenes Linienspektrum (Rutherford). Es ist danach ein Element aus der Familie des Argons, welches man kurz Radon[1]) nennen könnte. Aber es ist ein Element, welches von selbst um die Hälfte in jeder Zeitdauer von 4 Tagen (genauer 3,85 Tagen) zer-

[1]) Die Emanationen des Thoriums und Aktiniums, welche ebenso reaktionsunfähig wie das Argon sind, mögen Thoron und Aktinon genannt werden. (Die Namen wurden als geeignet von M. Curie und Rutherford vorgeschlagen.)

fällt. Wir haben hier zum ersten Male festgestellt, daß ein einfacher Stoff, folglich also ein Atom entstehen und vergehen kann.

Hiernach ist es schwer, sich eine andere Vorstellung zu machen, als daß das Radium selbst auch nach und nach zerfällt, und zwar genau in dem Maße, als es Radon abgibt, d. h. ungefähr in dem Verhältnisse von 0,001 mg pro Tag und pro Gramm. Kurz, man wird wohl oder übel zu der Annahme geführt, daß jegliche Radioaktivität ein Anzeichen für die Umwandlung eines Atoms in ein oder mehrere andere Atome ist.

Diese Umwandlungen sind diskontinuierlich. Wir können in der Tat keine intermediäre Substanz zwischen Radium und Radon fassen; wir haben Radium- und Radonatome und wir können keine Substanz, die nicht mehr Radium und noch nicht Radon wäre, entdecken. Ebenso bewahrt das Radon, solange man dieses Gas nachweisen kann, seine Eigenschaften, welches auch sein „Alter" sein mag, und verschwindet stets um die Hälfte in jedem Zeitabschnitte von 4 Tagen. Die Verwandlungen müssen also Atom für Atom plötzlich, explosiv erfolgen, und gerade durch diese Explosionen werden die Strahlen abgegeben. Wenn wir sagen, daß z. B. die Radioaktivität des Uraniums eine Eigentümlichkeit des Atoms ist, so hat man das so zu verstehen, daß diese uns nicht das Vorhandensein der Uranatome, welche unverändert zugegen sind, anzeigt, sondern allein derjenigen, welche im Zerfall begriffen sind (deren Zahl übrigens in jedem Augenblicke proportional der vorhandenen Uranmasse ist). In dem einzigen Augenblicke, in welchem das Atom explodiert, ist es radioaktiv.

107. Entstehung des Heliums. — Man hätte vielleicht die Ansichten Rutherfords nicht so leicht sich zu eigen gemacht, wenn nicht ein schon bekannter einfacher Stoff bei dieser Umwandlung aufgefunden worden wäre. Nun Ramsay und Soddy konnten gerade feststellen, daß in einem geschlossenen Gefäße, welches Radium enthält, Helium[1]) in fortwährend steigender Menge sich entwickelt (wie übrigens Rutherford und Soddy vorausgesetzt hatten). Diese Untersuchung stellte die Möglichkeit von selbst verlaufender Atomumwandlungen außer allen Zweifel (1903).

Man wußte andererseits, daß die α-Teilchen Massen von der Größenordnung der Atommassen besitzen. Genauer ausgedrückt ist das Verhältnis e/m stets ungefähr dasselbe, welches Element auch α-Strahlen abgibt, und ist ungefähr die Hälfte des für das Wasserstoffion eines Elektrolyten gefundenen. Die α-Teilchen könnten also Atome mit dem Gewichte 2 sein; aber sie könnten ebensogut (Rutherford) Heliumatome sein, von denen jedes 2 Elementarladungen trägt. Das haben Rutherford und Roys direkt

[1]) Die richtigere Bezeichnung wäre Helion (Familie des Argons).

bewiesen: sie schlossen Radon in eine Glasröhre mit dünnen Wänden (ca. 0,01 mm) ein, welche die Moleküle eines Gases bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu durchdringen vermögen (was im besonderen für das Helium bewiesen worden war), welche aber die von Radon ausgesendeten α-Strahlen leicht passieren; unter diesen Bedingungen findet man in dem äußeren Raume, in den diese Strahlen eindringen, Helium: die α-Teilchen sind Heliumatome, welche mit der ungeheuren Geschwindigkeit von 10000 bis 20000 km pro Sekunde fortgeschleudert werden.

108. a-Strahlen. — Das Atomgewicht des Radiums ist genau die Summe der Atomgewichte des Radons und des Heliums. Bei seiner Umwandlung teilt sich demnach das Radiumatom in ein Helium- und ein Radonatom durch eine Explosion, welche das Heliumatom sehr weit wegschleudert und infolgedessen auch das Radonatom in umgekehrtem Sinne mit einer gleichen Bewegungsenergie fortschleudern muß (es ist das die gleiche Erscheinung wie der Rückstoß eines Geschützes). Die Anfangsgeschwindigkeit dieses Radonteilchens, welche danach leicht zu berechnen ist, beträgt einige Hundert km pro Sekunde.

Ich halte es nicht für nötig, hier einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden fortgeschleuderten Teilchen anzunehmen: man muß ebensogut langsame a-Strahlen, welche aus Radon bestehen (und den Goldsteinstrahlen sehr ähnlich sind), als aus Helium bestehende α-Strahlen in Betracht ziehen. Ich werde bald auf diesen Punkt zurückkommen.

109. Eine Transmutation ist keine chemische Reaktion. — Wenn man zuerst von einer Teilung des Radiums in Helium und Radon sprechen hört, so fragt man sich, warum man darin nicht eine sicherlich mit einer großen Wärmeabgabe verbundene chemische Reaktion erblickt, die schließlich nicht wesentlich von Reaktionen im gewöhnlichen Sinne des Wortes verschieden ist. Kann das Radium nicht als eine Verbindung, welche bei ihrer Dissoziation Radon und Helium gibt, angesehen werden?

Diese Ansicht kann nicht aufrecht erhalten werden, wenn man die Beobachtung macht, daß alle die Faktoren, welche die chemischen Reaktionen beeinflussen, hier ohne jegliche Wirkung sind. Es genügt im allgemeinen eine Temperaturerhöhung um 10^0, um die Geschwindigkeit einer Reaktion zu verdoppeln. Es wird also eine Reaktion 1000000000 mal so schnell für jede Temperaturerhöhung um 300^0 verlaufen. Nun, die vom Radium abgegebene Wärme oder die Geschwindigkeit des Zerfalls des Radons bleiben auch bei viel größeren Temperaturänderungen vollkommen unverändert.

Das ist ganz allgemein gültig. Man hat durch kein Mittel den Verlauf der radioaktiven Umwandlungen ändern können. Wärme, Licht,

ein Magnetfeld, starke Kondensation oder extreme Verdünnung der radioaktiven Substanz (d. h. heftiges oder ganz minimales Bombardement durch α- und β-Teilchen) bleiben ohne Wirkung. Es vollzieht sich im Innern des Atomes, in dem sehr dichten Kerne, dessen Existenz wir angenommen haben (95), ein Zerfall, welcher sich unserer Einwirkung vielleicht ebenso entzieht wie die Entwickelung entfernter Gestirne. Es muß noch hinzugefügt werden, daß die Explosionen zweier Atome derselben Art vollkommen gleichwertig zu sein scheinen, da sie den abgeschleuderten α-Teilchen (oder den β-Teilchen) genau dieselbe Geschwindigkeit erteilen.

110. Die Atome altern nicht. — Schon in diesem so ungeheuer kleinen Atomkerne kann man eine unendlich komplizierte Welt erblicken.

Wir haben ja gesagt, daß unabhängig von dem Alter einer gegebenen Radonmasse die Hälfte dieser Masse in 4 Tagen verschwindet. Die Atome altern also nicht, weil für jedes Atom, welches der Zerstörung entgeht (während welcher Zeitdauer es auch sei), die Wahrscheinlichkeit 1 : 2 besteht, noch die nächsten 4 Tage zu überdauern.

Ebenso kann es vorkommen, daß die Zufälligkeiten der Molekularbewegung, wenn zwei gleiche, durch einen Kanal in Verbindung stehende Gefäße mit einem in statistischem Gleichgewichte befindlichen Gemische von Sauerstoff und Stickstoff gefüllt sind, auf die eine Seite sämtliche Sauerstoffmoleküle, auf die andere sämtliche Stickstoffmoleküle bringen, so daß die Drehung eines Hahnes zur Trennung der Gase genügt. Die kinetische Gastheorie erlaubt die (wenn die Zahl der Moleküle groß ist, sehr lange) Dauer T zu berechnen, während welcher diese von selbst eintretende Trennung eine Wahrscheinlichkeit von 1 : 2 hat. Wir wollen uns nun eine außerordentlich große Zahl ähnlicher Gefäßpaare vorstellen. Während jeder Zeitdauer T wird, welche Zeit auch bisher schon verflossen ist[1]), eine von selbst verlaufende Trennung in der Hälfte der noch vorhandenen Paare eintreten: Das Gesetz der Veränderung ist das gleiche wie für die radioaktiven Elemente.

Dieser Vergleich macht es, wie mir scheint, verständlich, daß in jedem Atomkerne (verglichen mit dem Gasgemisch, welches eins unserer Gefäßpaare erfüllt) ein statisches Gleichgewicht bestehen kann, welches aus einer großen Zahl unregelmäßig veränderlicher Schwan-

---

[1]) Es macht wenig aus, daß in einem gegebenen Augenblicke in einem Gefäßpaare die Trennung schon fast vollendet ist: im allgemeinen wird nach Verlauf einer sehr kurzen Zeit die Trennung nicht von Bestand sein; denn die Rückkehr in den Zustand der Mischung ist in jedem Augenblicke bei einem nur teilweise getrennten Systeme bei weitem am wahrscheinlichsten (siehe Borel, Le hasard S. 174—182).

kungen gebildet wird, wie in einer im Gleichgewicht befindlichen Gasmasse oder in dem einen isothermen Raum erfüllenden Lichte.

Wenn zufällig gewisse unbeständige Gestaltungen im Kerne eingetreten wären, dann würde eine Umwälzung erfolgen, indem das Atom wie ein Dynamitlager explodierte, welches durch einen minimalen Funken in die Luft gesprengt wird[1]).

Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, daß das für die Emanationen des Radiums und des Thoriums aufgefundene Gesetz das allgemeine Gesetz des Atomzerfalles ist. Jedem radioaktiven Elemente entspricht eine Periode oder eine Zeitdauer, während welcher die Hälfte der gesamten wägbaren Masse des Elementes die Umwandlung erfährt. Diese Periode beträgt beim Radium ungefähr 1800 Jahre (Boltwood). Wenn man also im Jahre 1900 eine Flasche, welche 2 g Radium enthält, verschlossen hat, so wird dieselbe im Jahre 3700 nur noch 1 g Radium (und 0,3 g Helium und 0,7 g Blei) enthalten. Es kommt auf dasselbe hinaus, wenn man, wie eine einfache Rechnung zeigt, sagt, daß in einer Sekunde ungefähr der hundermilliardte Teil (genauer $1,2 \cdot 10^{-11}$) der ganzen Radiummasse verschwindet.

111. Radioaktive Familien. — Man hat (wie beim Radon vor seiner Isolierung) einige dreißig neue einfache Stoffe durch ihre Perioden charakterisieren können, welche sich durch sukzessive Umwandlung von dem Uranium oder dem Thorium ableiten. Eine dieser Perioden geht bis auf $^1/_{500}$ Sekunde herab (und ohne Zweifel gibt es noch kürzere), andere überschreiten 10^9 Jahre.

Die Elemente, deren Lebensdauer länger ist, sind die häufigeren, und ein gewöhnliches Element, wie das Eisen, könnte radioaktiv sein, aber mit einer kolossal langen Periode von Milliarden von Jahren. Ich gebe im folgenden die Periode T für eine Reihe von Elementen, welche sich von Uran ableiten.

5.10^9 Jahre . . . . Uranium
↓
24 Tage . . . . Uranium X_1 + Helium
↓
1,5 Minuten . . . . Uranium $X_2 + \beta$
↓

[1]) Aber zufällige Einwirkungen können ebenso gut auch von außen an das Atom herantreten, z. B. in der Form einer von der Erde herrührenden, durchdringenden Strahlung (Ultra-X), welche die zur Verschiebung eines an und für sich sehr beständigen Systems nötige Energie besitzt. Das ist die Theorie, welche ich kürzlich entwickelt habe (Ann. de Phys. 1919).

2.10^6 Jahre . . . . Uranium II + β
↓
10^5 Jahre . . . . Ionium + Helium
↓
1800 Jahre . . . . Radium + Helium
↓
3,85 Tage . . . . Radon + Helium
↓
3 Minuten . . . . Radium A + Helium
↓
27 Minuten . . . . Radium B + Helium
↓
19 Minuten . . . . Radium C + Helium
↓
sehr kurz . . . . Radium C′ + β
↓
16 Jahre . . . . Radium D + Helium

5 Tage Radium E + β

136 Tage . . . . Polonium + β
↓
∞ . . . . Blei + Helium.

Auch Gabelungen sind möglich mit Bildung von Seitenketten[1]). Mit anderen Worten, ein und dasselbe Atom kann, je nach den inneren Zufälligkeiten, die oder jene Umwandlung erfahren. Man versteht, daß, wenn in derselben Zeit ein Uraniumatom mit der Wahrscheinlichkeit 9:10 eine solche innere Umwälzung erführe, daß es in Ionium übergeht, und mit der Wahrscheinlichkeit 1:10 eine andere Änderung erführe, welche es in Aktinium überführt, die gesamte wahrnehmbare Uraniummasse sich zu 0,9 in Ionium und zu 0,1 in Aktinium umwandeln müßte.

Man sieht, daß das Helium (welches zweifellos einen sehr stabilen Kern besitzt) ein häufig auftretendes Produkt des Atomzerfalles ist.[2]) Das gibt vielleicht eine Erklärung dafür, warum mehrere Atomgewichts-

[1]) Eine solche Kette, welche zum Aktinium führt, geht wahrscheinlich vom Uranium II ab.

[2]) Wenn wir uns an das Proutsche Gesetz erinnern, so müssen wir schließlich annehmen, daß der Kern des Heliums aus 4 Kernen des Wasserstoffs besteht, welche durch 2 Korpuskeln derart zusammengehalten werden, daß die Ladung des α-Strahles 2 ist, wie es in der Tat der Fall ist (Rutherford). Die Beständigkeit dieser Vereinigung wird bald erklärt werden (Anhang).

differenzen (Lithium und Bor, Kohlenstoff und Sauerstoff, Fluor und Natrium usw.) gerade dem Atomgewichte des Heliums 4 gleich sind.

Ich kann aber nicht glauben, daß das Element Helium in dieser Hinsicht allein dasteht. Andere Transmutationsketten werden kleinere Differenzen ergeben, die den Atomgewichten des Wasserstoffs oder des Nebuliums gleich sind. Andererseits könnte ein solches radioaktives Element, welches seiner Stellung nach nur β- und γ-Strahlen aussendet, sehr gut schwerere Atome als die des Heliums abschleudern, und zwar solche ganz gewöhnlicher Art, wie z. B. Kupfer, ohne daß wir davon etwas bemerkten, und zwar aus Gründen, die wir bald einsehen werden.

112. Kosmogonie. — In allen Fällen werden so durch den Zerfall schwerer Atome leichte Atome erhalten. Wenn der umgekehrte Fall überhaupt möglich ist, wenn die schweren Atome erzeugt werden können, so muß das im Innern der Gestirne vor sich gehen, wo die ungeheuer hohe Temperatur und Druck die umgekehrte Durchdringung der Atomkerne und zugleich eine Energieabsorption erleichtern[1]).

Ich erblicke eine starke Stütze zugunsten dieser Hypothese in dem hohen Wert, welchen die Analysen für die mittlere Radioaktivität der Erdrinde ergeben. Wenn die radioaktiven Elemente ebenso reichlich bis zum Mittelpunkte vorhanden sind und dieselbe mittlere Lebensdauer haben, würde die Erde mehr als 100mal so radioaktiv sein als zur Aufrechterhaltung des Zentralfeuers genügte. Man hat deshalb vorausgesetzt, daß diese Atome nur in den Oberflächenschichten vorhanden seien. Das scheint mir aber mit vernünftigen Gründen nicht vereinbar zu sein; denn gerade im Gegenteil müssen sich die radioaktiven Atome, da sie sehr schwer sind, im Mittelpunkte ungeheuer aufhäufen. Man ist deshalb gezwungen, an eine sehr schnelle Erhitzung der Erde zu glauben, wenn man nicht in den tieferen Schichten eine Bildung schwerer Atome oder zum mindesten eine starke Erhöhung der mittleren Lebensdauer dieser Atome annimmt.

Langsame Strömungen würden dann schwere Atome in die Nähe der Oberfläche führen, wo sie zerfallen würden; die so ausgestrahlte Wärme und die Verdunstung des Gestirns (positive Strahlen, Korpuskeln, feine Staubteilchen, welche durch das Licht getrieben werden, und das Licht selbst) können lange Zeit materiell und energetisch kompensiert werden durch einen Einfall großer Staubteile, welche sich in den Zwischenräumen zwischen den Gestirnen auf Kosten von Korpuskeln und

[1]) Diese Hypothese, welche Frau Curie zu gleicher Zeit mit mir (1912) aufgestellt hat, ist ohne Zweifel auch vielen anderen Physikern in den Sinn gekommen.

leichter Atome gebildet haben. Das Universum, welches stets denselben ungeheuren Kreislauf vollführt, könnte, wie Arrhenius annimmt, statistisch doch dasselbe bleiben[1]).

113. Fortgeschleuderte Atome. — Der Umstand, daß die α-Strahlen in die Materie eindringen, gibt einen wichtigen Fingerzeig für die Atome und für die einzigartigen Eigenschaften, welche die Teilchen annehmen können, wenn sie mit so ungeheuren Geschwindigkeiten, wie sie diese Strahlen besitzen, abgeschleudert werden.

Das Wesentliche dabei ist, daß die α-Strahlen in gerader Richtung ohne wesentliche Streuung mehrere Zentimeter dicke Luftschichten und zusammenhängende Aluminium- oder Glimmerschichten bis zu 0,04 oder 0,05 mm Dicke durchdringen.

Nun, wenn man den Atomdurchmesser in dem Sinne, wie es die kinetische Theorie verlangt (Durchmesser der Stoßsphäre), nimmt, so sind die Atome im Aluminium oder dem Glimmer nicht weniger gedrängt als Kugeln in einem Kugelhaufen. Unmöglich kann man annehmen, daß die abgeschleuderten Heliumteilchen gerade durch die Zwischenräume gehen, sondern wir müssen voraussetzen, daß sie die Atome oder richtiger die Planetenschwärme (103) durchdringen, welche die Atome vor den Molekularstößen schützen. Wenn man die Dichte des Aluminiums in Betracht zieht, so sieht man, daß ein α-Teilchen ungefähr 10000 Aluminiumatome durchdringt, ehe es aufgehalten wird. Wir werden davon nicht sonderlich überrascht sein, wenn wir bedenken, daß die Anfangsenergie eines solchen Teilchens mehr als 10^8mal so groß ist als die eines in gewöhnlicher thermischer Bewegung begriffenen Moleküls. Die Metallschichten, welche diesem Bombardement ausgesetzt sind, scheinen übrigens nicht beinflußt zu werden.

Man kann ohne Zweifel diese Vorstellung auf irgendwelche andere Atome ausdehnen und sich vorstellen, daß zwei Atome, welche mit genügend großer Geschwindigkeit aneinanderstoßen, einander durchdringen, ohne sich anderweit zu beeinflussen[2]). Das wird verständlich, wenn man

[1]) Ich habe, seit ich diese Zeilen schrieb, erkannt, daß man auch eine ganz andere Theorie aufstellen kann. Danach sollen unsere radioaktiven Elemente nicht durch eine von einem inneren Zufall abhängige Explosion zerfallen, sondern durch Absorption von Ultra-X-Strahlen, die von der Erde herstammen. Es ist gerade die Bildung dieser schweren Atome durch Kondensation leichter Atome, welche die Energie freimacht. Diese Bildung vollzieht sich in den Gestirnen, und das ist der Ursprung der Strahlung der Gestirne (Ann. de Phys. 1919 und Revue du mois 1920).

[2]) Ein mit genügend großer Geschwindigkeit dahinfliegendes Geschoß kann einen Menschen durchdringen, ohne ihm Schaden zuzufügen.

daran denkt, worauf wir schon hingewiesen haben, welch ungeheuer kleinen Raum die Materie des Atoms wirklich einnimmt (94): wenn ein Gestirn zufällig gegen unser Sonnensystem, dessen Grenze wir uns durch die Bahn des Neptun gezogen denken wollen, geschleudert wird, so ist wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß es gerade die Sonne trifft, und wenn noch dazu seine relative Bewegung äußerst schnell ist, so werden die Anziehungskräfte keine Zeit haben, eine bemerkbare Arbeit zu leisten, und weder das Gestirn noch die Sonne werden praktisch von ihrer Bahn abgelenkt werden. Ebenso macht die außerordentliche Kleinheit des Atomkernes ohne Zweifel die wirklichen Zusammenstöße zwischen solchen Kernen äußerst selten. Aber einige an der äußeren Grenze befindlichen Korpuskeln, welche weniger langsam in Bewegung zu setzen sind, können abgetrennt werden, so daß das Teilchen einen Streifen von Ionen hinter sich zurückläßt.

Infolge dieser Ionisation verlieren schließlich die α-Strahlen nach und nach bei der Durchdringung der Materie ihre Geschwindigkeit. Man war nun sehr erstaunt, als man feststellte, daß ihre Eigenschaften sich dann nicht mehr äußern, wenn ihre Geschwindigkeit sich einer immer noch sehr großen kritischen Geschwindigkeit (welche mehr als 6000 km pro Sekunde beträgt) nähert.

Wir wollen uns ein winziges Körnchen von Polonium in Luft vorstellen; die von ihm ausgesendeten α-Strahlen büßen plötzlich ihre Wirkung ein, wenn sie den Umfang einer Kugel von 3,86 cm Radius, welche konzentrisch um das Körnchen gedacht ist, erreichen. Um ein Radiumkörnchen, welches sich im stationären Zustande befindet (d. h. welches die aufeinanderfolgenden Zerfallsprodukte in ihren Grenzverhältnissen enthält), würde man ebenso 5 konzentrische Kugeln mit wohldefinierten Oberflächen konstruieren können, deren Radien zwischen 3 und 7 cm betragen.[1])

Man hat zunächst geglaubt, daß diese Tatsache auf einen Unterschied in der Natur der α-Strahlen und der Kanalstrahlen der Crookesschen Röhren hindeute, deren Geschwindigkeit nur einige hundert Kilometer beträgt, und welche sich dennoch in gerader Richtung über mehrere

[1]) In einem Gestein, in dem diese Reichweiten mikroskopisch klein geworden sind, macht sich ihr Weg durch jene kleinen, runden Flecken (pleochroitische Höfe) bemerkbar, die man in gewissen Glimmerarten im Umkreise von sehr schwach radioaktiven Kriställchen beobachtet hat. Joly und Rutherford ist es gelungen, aus dem Grade der Schwärzung, welche durch diese bekannte Aktivität hervorgerufen worden ist, die Zeit, die zur Bildung des Hofes notwendig gewesen ist, auf mehrere hundertmillionen Jahre zu berechnen.

Dezimeter Länge fortpflanzen. Aber mehrere Dezimeter Länge in einer Crookesschen Röhre haben nicht denselben Wert wie 0,01 mm in gewöhnlicher Luft. So nimmt man auch jetzt ganz einfach an, daß das Durchdringungsvermögen, welches eine Funktion der Geschwindigkeit ist, sehr schnell abnimmt, wenn die Geschwindigkeit kleiner wird als der (übrigens schlecht definierte) Wert, den man als den kritischen bezeichnet, so daß z. B. ein Atomteilchen, welches in einer Sekunde weniger als 5000 km zurücklegt, nicht mehr als $^1/_4$ mm Luft zu durchdringen vermag. An diesem Ende der Bahn wird übrigens die Ionisation stark und die Zerstreuung merklich, bis schließlich ein zu langsames Teilchen die Atomschutzsphären nicht mehr durchbricht, sondern an ihnen zurückprallt wie ein gewöhnliches Molekül.

Deshalb habe ich die Ansicht ausgesprochen (111), daß man eine Atomexplosion dann nicht mehr wahrnehmen würde, wenn dabei genügend schwere Atome gewöhnlicher Art abgeschleudert würden. In derartigen Fällen würde sich eine *verborgene Atomumwandlung* vollziehen. Bei den bis jetzt bei solchen Explosionen festgestellten Energiegrößen können in Wirklichkeit nur die leichten Atome eine genügend große Geschwindigkeit und Energie erreichen, um in der Luft einen merklichen Weg zurückzulegen. Ein Atom Kupfer z. B. würde gar nicht wahrgenommen werden können.

Atomzählung.

114. Szintillationen. — Ladung der α-Teilchen. — W. Crookes hat gefunden, daß die an Substanzen, welche die α-Strahlen aufhalten, ausgelöste Phosphoreszenz sich unter einer Lupe in Szintillationen auflöst, in flüchtige Sterne, welche ebenso schnell verlöschen als sie sich entzünden, die man an verschiedenen Punkten des Schirmes, welche von dem Teilchenhagel getroffen werden, fortwährend erscheinen und wieder verschwinden sieht. Crookes hat sofort die Vermutung ausgesprochen, daß jede Szintillation den Punkt des Auftreffens eines dieser Teilchen bezeichnet und zum ersten Male eine individuelle Wahrnehmung der von einem einzelnen Atome hervorgerufenen Wirkung ermöglicht. Ebenso kann man zwar nicht das Geschoß selbst sehen, sondern nur den Brand, den es in einem Hindernis entfacht, welches jenes aufhält.

Andererseits hatte Rutherford am Faradayschen Zylinder die positive Ladung q, welche pro Sekunde als α-Strahlen durch eine gegebene Poloniummasse ausgestrahlt wird, gemessen, und hatte (durch Messung der Leitfähigkeit des Gases) die positive und negative Ladung + Q und — Q bestimmt, welche dieselben Strahlen durch Ionisation der von ihnen durcheilten Atome in Freiheit setzen, wenn sie in Luft aufgehalten

werden. Er hatte so gefunden, daß diese Ladungen Q ungefähr 100000 (genauer 94000) mal so groß sind als die Ladung q der Teilchen.

Regener hat die beiden Vorgänge kombiniert und hat so auf eine neue Art die Molekulargrößen bestimmt. Er zählte die in einem gegebenen Winkel durch ein gegebenes Poloniumpräparat hervorgerufenen Szintillationen und leitete daraus die Gesamtzahl der von diesem Präparat in einer Sekunde ausgesendeten α-Teilchen (es waren 1800) ab. Er fand andererseits, daß diese Teilchen in einer Sekunde in Luft 0,136 elektrostatische Einheiten jeden Vorzeichens in Freiheit setzten. Das ergab für jedes α-Teilchen die Ladung $\frac{0{,}136}{1800 \,.\, 94000} = 8 \cdot 10^{-10}$. Da ein α-Teilchen zwei Elementarladungen trägt, so muß diese gleich $4 \cdot 10^{-10}$ sein. Diese Zahl ist in guter Übereinstimmung mit den aus anderen Bestimmungen abgeleiteten.

115. Elektrometrische Auszählungen. — Trotz dieser Übereinstimmung könnte man noch im Zweifel darüber sein, ob diese Szintillationen ihrer Zahl nach genau gleich der der Teilchen sind. Rutherford und Geiger haben die schöne Arbeit Regeners erweitert und bestätigt durch Auffindung eines zweiten außerordentlich sinnreichen Weges zur Zählung dieser Teilchen.

In ihrer Anordnung treten die α-Teilchen, welche von einer dünnen radioaktiven Schicht von gegebener Oberfläche (Radium C) stammen und durch ein Glimmerdiaphragma (das gleichermaßen genügend dünn ist, um alle Teilchen durchzulassen) filtriert worden sind, in ein Gas geringen Druckes zwischen zwei Platten verschiedenen Potentials ein, von denen die eine mit einem empfindlichen Elektrometer verbunden ist. Jedes Teilchen erzeugt in dem Gas Ketten von Ionen, welche sich entsprechend ihres Ladungssinnes nach der einen oder anderen dieser Elektroden hinbewegen.

Wenn der Druck genügend klein und die Potentialdifferenz genügend groß ist, so kann jedes dieser Ionen zwischen zwei Molekülstößen eine genügend große Geschwindigkeit annehmen, um die Moleküle, die es begegnet, in Ionen zu zerlegen, die ihrerseits ionisierend wirken[1]. Hierdurch vervielfältigt sich die Entladung, welche allein durch die direkt durch das Teilchen gebildeten Ionen hervorgerufen würde, leicht um das Tausendfache, und sie wird genügend stark, um durch eine merkliche Ablenkung der Elektrometernadel angezeigt zu werden[2]. Wenn man unter diesen

[1] Diese Erscheinung wurde von Townsend entdeckt. Durch dieselbe erklärt man heute den Mechanismus der disruptiven Entladung (des elektrischen Lichtbogens).

[2] Die mit Absicht unvollkommene Isolierung sichert eine schnelle Rückkehr der Nadel auf Null.

Bedingungen die radioaktive Quelle genügend weit entfernt und wenn man die α-Strahlung, die sie im Ganzen zwischen die beiden Platten aussenden kann, durch eine kleine Öffnung abgrenzt, so sieht man, daß sich ihre Einwirkung auf das Elektrometer in bestimmte Impulse auflöst, welche der Zeit nach unregelmäßig verteilt sind (z. B. 2 bis 5 pro Minute). Das beweist zur Evidenz, daß die Strahlung aus einzelnen Teilchen besteht.

Die Auszählung läßt sich mit größerer Genauigkeit ausführen als die der Szintillationen, aber die nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen sind gleich. Rutherford fand unter Beziehung dieser Zahlen auf 1 g Radium, daß 1 g Radium im stationären Zustande (mit seinen Zerfallsprodukten) pro Sekunde 136000000000 Heliumatome aussendet, woraus sich für das Radium allein 34000000000 ($3{,}4 \cdot 10^{10}$) Teilchen ergeben.

Rutherford und Geiger wendeten die Anordnung Regeners nicht an, sondern ließen eine bekannte Zahl n von α-Teilchen, welche von einer dünnen radioaktiven Schicht stammten, in einen Faradayschen Zylinder eintreten (die negativen β-Teilchen, welche viel leichter durch einen Magneten ablenkbar sind, wurden durch ein starkes magnetisches Feld abgelenkt und so unschädlich gemacht). Der Quotient q/n der in den Zylinder hereingebrachten, positiven Ladung q durch die Zahl n der Teilchen gab für ein Teilchen die Ladung $9{,}3 \cdot 10^{-10}$. Hieraus folgt für die Elementarladung der Wert $4{,}65 \cdot 10^{-10}$ und für die Avogadrosche Zahl der Wert

$$62 \cdot 10^{22}.$$

Der Fehler würde dabei wahrscheinlich nicht 10% erreichen[1]).

[1]) Regener hat kürzlich seine Messungen an α-Strahlen des Poloniums wieder aufgenommen und hat die Szintillationen gezählt, welche auf einem homogenen Diamantplättchen hervorgerufen wurden. Aber seine Messung der Ladung q scheint mir mit einer Unsicherheit behaftet zu sein, auf die hinzuweisen Interesse bieten dürfte. Ich habe tatsächlich beobachten können, daß man bei dieser Methode stillschweigend voraussetzt, daß die gesamte Ladung, welche durch den Empfänger angezeigt wird, von α-Teilchen an ihn abgegeben wurde. Nun, die Explosion, welche in einem Sinne ein α-Teilchen abschleudert, schleudert im entgegengesetzten Sinne den Rest a des radioaktiven Atoms ab. Diese wenig durchdringenden a-Strahlen konnten bei der Anordnung Rutherfords keine Wirkung ausüben (bei welcher ein dünnes Plättchen den aktiven Stoff von dem Empfänger trennt). Sie müssen aber bei dem Regenerschen Versuch stören (bei dem ein hohes Vakuum und kein trennendes Plättchen vorhanden sind). Es ist wohl möglich, daß diese a-Teilchen keine Szintillationen hervorrufen; es ist wahrscheinlich, daß sie positiv geladen sind (wie jedes heftig fortgeschleuderte Atom), ohne außerdem notwendigerweise 2 positive Ladungen wie das Helium zu tragen. Kurz, es ist unmöglich, den so erhaltenen Wert $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ als sicher anzusehen.

116. Anzahl von Atomen, welche ein bekanntes Volumen Helium bilden. — Da wir die α-Teilchen zählen können, welche von einem radioaktven Stoff in einer Sekunde ausgesendet werden, so wissen wir auch, wieviel Atome in der Heliummasse enthalten sind, welche während derselben Zeit erzeugt wird. Wenn wir diese Masse oder das Volumen bestimmen, welche diese bei einer bestimmten Temperatur und Druck einnimmt, so haben wir direkt die Masse des Heliumatoms. Die nicht geringe Schwierigkeit dabei besteht darin, das gesamte Helium ohne Beimischung anderer Gase aufzusammeln.

Die Messungen, welche von J. Dewar zuerst ausgeführt und dann von Boltwood und Rutherford verbessert worden sind, führen auf eine jährliche Abgabe von 156 cmm durch ein Gramm Radium hin. Zieht man die im Radium vorhandenen Zerfallsprodukte in Betracht, so macht dies für das reine Radium allein 39 cmm. Da es in der Sekunde 34000000000 Heliumatome abschleudert, so macht das für dieses Volumen 34000000000 · 86400 · 365 Moleküle. Die Zahl N der einatomigen Heliummoleküle, welche 22400 ccm einnehmen, also ein Grammolekül bilden würden, ist somit

$$\frac{34 \,.\, 86400 \,.\, 365 \,.\, 22400}{0{,}039} \,.\, 10^9 = 62 \cdot 10^{22}.$$

Frau Curie und Debierne haben dann eine ähnliche Messung an dem vom Polonium abgegebenen Helium ausgeführt[1]).

Die Auszählung der Teilchen geschah wie bei der Versuchsweise von Rutherford und Geiger nach den Szintillationen und den Elektrometerimpulsen. Diese Impulse, die sie nur in weiten Zwischenräumen (1 in der Minute) auftreten ließen, um nicht einen in den anderen eingreifen zu lassen, wurden auf einem Bande registriert, auf dem jeder sich durch eine Zacke in dem geraden Kurvenzug kenntlich machte. Die Zacken konnten dann wie man auf der umstehenden Figur sieht[2]), leicht gezählt werden. Das

[1]) Diese Wahl ist deshalb vorteilhaft, weil die Erscheinungen weniger kompliziert sind, da das Polonium das Ende der radioaktiven Reihe bildet (es findet eine einzige Atomverwandlung statt) und weil im Hinblick auf die Abwesenheit einer gasförmigen Emanation in dem Raume, welcher sich über der radioaktiven Materie befindet (wo die α-Strahlen nur von den Wänden desselben aufgehalten werden), die Zahl der α-Teilchen, welche in das Glas eindringen, zu vernachlässigen ist; man vermeidet so die Schwierigkeit, das in dem Glase okkludierte Helium erst austreiben zu müssen.

[2]) Sie ist (wegen ihres Formates) einer späteren Arbeit Geigers und Rutherfords entnommen, in welcher man eine nach diesem Verfahren durchgeführte Auszählung der vom Radium abgeschleuderten Teilchen von hoher Genauigkeit findet.

abgegebene Volumen Helium betrug 0,58 mm³. Diese erste Messungsreihe ergibt für N den Wert $70 \cdot 10^{22}$. Der Mittelwert

$$66 \cdot 10^{22},$$

aus zwei Bestimmungen steht mit den früher gefundenen Werten in bemerkenswertem Einklange.

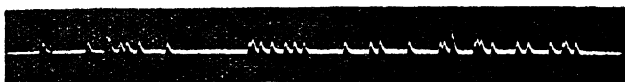



Fig. 14

117. Zahl der Atome, welche eine bekannte Radiummasse bilden. — Die Zahl der ausgesendeten Teilchen ergibt ebensogut die Zahl der verschwundenen Atome, aus denen sie stammen, wie die der entstehenden Heliumatome. Wenn man also ein Mittel besitzt, erkennen zu können, welcher Anteil eines Grammatoms des Stoffes, von dem die Teilchen abgegeben werden, verschwunden ist, so hat man unmittelbar die Atommasse dieses Stoffes, also auch die übrigen Molekulargrößen.

Im Falle des Radiums sind wir im Besitz aller Rechnngsgrößen: wir kennen das Grammatom 226,5 g und die Menge der von einem Gramm abgegebenen α-Teilchen $3,4 \cdot 10^{10}$. Dieses Grammatom gibt also in der Sekunde $226,5 \cdot 3,4 \cdot 10^{10}$ α-Teilchen ab. Wir wissen andrerseits (110), daß von N Radiumatomen in der Sekunde $N \cdot 1,2 \cdot 10^{-11}$ verschwinden, und das ergibt N nach der Gleichung

$$226,5 \cdot 3,4 \cdot 10^{10} = N \cdot 1,2 \,.\, 10^{-11},$$

woraus sich gemäß dem gegenwärtigen Stande der Messungen ergibt

$$N = 64 \cdot 10^{22}.$$

118. Kinetische Energie eines α-Teilchens. — Wenn man wie es beim Radium der Fall ist, die kinetische Energie und die Geschwindigkeit der α-Teilchen kennt, so findet man abermals auf eine neue Art die Masse des Heliumatoms und die Molekulargrößen.

Die kinetische Energie ist ungefähr auf einige Hundertstel genau (die den durchdringenden β- und γ-Strahlungen entsprechen) gleich der fortwährend abgegebenen Wärme (Curie). u_1; u_2; u_3; u_4 sollen die Anfangsgeschwindigkeiten (wie sie von Rutherford bestimmt worden sind) für die 4 Serien von α-Teilchen sein, welche vom Radium im stationären Zustande abgegeben werden. Man erhält dann, da das Radium 130 Kalorien pro Gramm und Stunde (3600 Sekunden) abgibt, und die Masse eines Heliumatoms $\frac{4}{N}$ ist,

$$\frac{1}{2}\frac{4}{N}\left[u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2\right] = \frac{110 \cdot 4{,}18 \cdot 10^7}{3600}$$

demnach für N einen nahe bei der Zahl $60 \cdot 10^{22}$ liegenden Wert.

Die einem α-Teilchen innewohnende Energie ist von der Größenordnung 0,00001 Erg.

119. Die Bahn eines jeden abgeschleuderten Atomes kann sichtbar gemacht werden. — Durch die Szintillationen können wir die Stelle genau feststellen, an der jedes Heliumatom, aus denen die α-Strahlen bestehen, aufgehalten wird. Aber der von diesem Atom durchlaufene Weg entgeht uns noch; wir wissen nur, daß er genau gradlinig ist (weil die α-Strahlen sich kaum zerstreuen), und daß er gekennzeichnet ist durch einen Schweif von Ionen, welche auf Kosten der durcheilten Atome entstehen. Nun kann in einer Atmosphäre von übersättigtem Wasserdampf jedes Ion als Keim für ein sichtbares Tröpfchen dienen (99), und C. T. R. Wilson, der diese Erscheinung entdeckt hatte, hat von ihr den sinnreichsten Gebrauch gemacht, um durch eine sichtbare Linie den Weg des Atomgeschosses aufzuzeichnen[1].

Ein sehr kleines radioaktives Körnchen, welches an dem Ende eines Fadens befestigt ist, wird in ein mit gesättigtem Wasserdampf gefülltes Gefäß eingeführt. Durch eine geeignete Vorrichtung vergrößert man plötzlich das Volumen, und erzeugt damit durch Abkühlung die Übersättigung. Fast gleichzeitig läßt man einen Funken aufleuchten und macht die Gefäßwände sichtbar. Man sieht dann (und kann das Bild photographieren) ausgesandt von dem aktiven Körnchen als weiße, geradlinige, divergierende Pfeile die Reihen der auf denjenigen Bahnen kondensierten Tröpfchen, welche die paar Teilchen durchlaufen, die nach der Luftverdünnung und vor der Bestrahlung ausgesandt wurden. (Fig. 15.)

Eine aufmerksame Prüfung zeigt, daß schließlich diese Bahnen nicht streng gradlinig sind, sondern sich beträchtlich auf den letzten Millimetern ihrer Länge krümmen, ja sogar manchmal Knicke aufweisen (von denen einige in der Abbildung sichtbar sind). Das weist darauf hin, daß das geschleuderte Atom jedesmal, wenn es ein Atom durchdringt, eine kleine, aber schließlich nicht verschwindend kleine Abweichung erfährt. Diese Abweichungen, welche sich unregelmäßig addieren oder subtrahieren, erklären die beobachtenden Krümmungen. Endlich, aber sehr selten (in Anbetracht der äußerst geringen Ausdehnung der Atomkerne), kommt es vor, daß der Kern, in dem fast die ganze Masse des Geschosses vereinigt ist, auf den Kern eines Atoms trifft;

[1]) Proc. Roy. Soc. A 87 (1912).

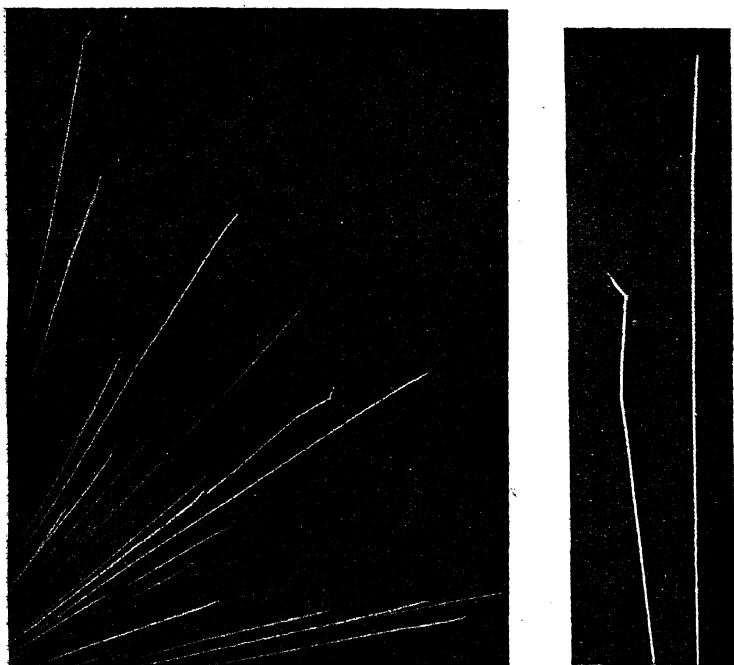



Fig 15

dann vollzieht sich plötzlich eine bedeutende Ablenkung. In demselben Augenblicke empfängt der getroffene Kern einen so heftigen Impuls, daß er selbst ein ionisierendes Geschoß wird, dessen Bahn, obgleich sie sehr kurz ist, sich auf der Photographie durch eine Art deutlich sichtbaren Schnabel kennzeichnet[1]).

C. T. Wilson ist es schließlich durch Kondensation von Tröpfchen gelungen, selbst den von einem ionisierenden Korpuskel (β-Strahlen

[1]) Man erhält hierdurch ein Mittel, das Verhältnis der Dimension des Atomkernes zu der des Atomes zu schätzen. Dazu würde es genügen zu wissen, wieviel Einzelstöße ein α-Teilchen, welches eine annähernd bekannte Zahl von Atomen (S. 184) durcheilt, austeilt. Eine Prüfung der von Wilson aufgenommenen Bilder scheint mir darauf hinzudeuten, daß (sehr annähernd) ein Kernstoß auf viel mehr als eine Million durcheilter Atome entfällt: Denn der Durchmesser des Atomkernes wird sicher weniger bis 0,001 dessen des Atomes betragen. In Wirklichkeit scheint er nach den schönen Untersuchungen, durch die Rutherford die von den anomal (eben gerade durch den Stoß gegen Kerne) zerstreuten α-Teilchen herrührenden, seitlichen Szintillationen gezählt hat, kleiner als 0,0001 ($< 10^{-12}$ cm) dieses Durchmessers zu sein.

und Kathodenstrahlen) durcheilten Weg sichtbar zu machen. Die Erscheinung ist besonders interessant bezüglich der (wenig durchdringenden und mit zerstreuten Bahnen behafteten) Sekundärstrahlen, welche durch Aussendung von Korpuskeln aus den von γ-Strahlen oder X-Strahlen getroffenen Atomen gebildet werden. Die Krümmung der Bahn ist dann sehr bedeutend; ferner sind die Tröpfchen einzeln sichtbar und kennzeichnen sichtbarlich jeden ionisierenden Stoß, weil ihr Ionisierungsvermögen bedeutend schwächer als das der α-Strahlen ist. Die Abbildung 16, welche die Photographie der Bahn eines X-Strahlenbündels in Luft wiedergibt, zeigt, daß die primäre Ionisation sehr gering ist, und daß fast alle Ionen auf den gekrümmten Bahnen der verschiedenen Sekundärstrahlen, welche von dieser primären Ionisation herrühren, sich bilden.

Fig. 16

Es ist unnötig, noch besonders auf die Schönheit dieser Versuche hinzuweisen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

120. Die Uebereinstimmung der Resultate. — Wenn wir, nachdem wir nunmehr an das Ende unserer Studie gelangt sind, einen Rückblick auf die verschiedenen Erscheinungen werfen, welche uns die Molekulargrößen geliefert haben, so können wir folgende Tabelle aufstellen:

Beobachtete Erscheinungen[1]		$\frac{N}{10^{22}}$
Viskosität der Gase (kinetische Theorie)		62 (?)
Vertikale Verteilung in verdünnten Emulsionen . .		68
Vertikale Verteilung in konzentrierten Emulsionen		60
Brownsche Bewegung	*Ortsveränderungen*	64
	Rotationen	65
	Diffussion	69
Dichteschwankungen in konzentrierten Emulsionen		60
Kritische Opaleszenz		75
Blau des Himmels		65
Zerstreuung des Lichtes in Argon		69
Spektrum des schwarzen Körpers		61
Ladung von mikroskopischen Teilchen		61 (?)
Radioaktivität	*Abgeschleuderte Ladungen*	62
	Entwickeltes Helium	66
	Verschwundenes Radium	64
	Ausgestrahlte Energie	60

Man ist zur Bewunderung gezwungen angesichts dieser so genauen Übereinstimmung der Zahlen, die aus so verschiedenen Erscheinungen abgeleitet worden sind. Da man zunächst dieselbe Größe immer wieder gefunden hat, obgleich man bei derselben Methode die Bedingungen ihrer Anwendung auf möglichst mannigfache Weise geändert hat, dann

[1]) Der Kursivdruck bezieht sich auf Methoden, durch die man in Zukunft auf eine Bestimmung von höchster Genauigkeit hoffen kann.

aber, weil die nach so vielen Methoden unzweideutig ermittelten Zahlen übereinstimmen, erhält man eine Wahrscheinlichkeit für die wirkliche Existenz der Moleküle, welche nahe an die Gewißheit grenzt.

Indessen müssen wir, so sehr sich uns der Gedanke an die Existenz der Moleküle und Atome aufdrängt, immer imstande sein, einen Ausdruck für die sichtbare Existenz zu finden, ohne unsere Zuflucht zu unsichtbaren Elementen nehmen zu müssen. Das kann tatsächlich leicht geschehen. Es würde zu dem Zwecke genügen, die Unveränderliche N aus den 13 Gleichungen zu eliminieren, die uns dazu gedient haben, dieselbe zu bestimmen, um 12 Gleichungen zu erhalten, in denen dann nur wahrnehmbare reale Größen vorkommen, welche tiefgreifende Beziehungen zwischen den zunächst vollkommen unabhängig voneinander erscheinenden Fundamentalerscheinungen ausdrücken, wie die Viskosität der Gase, die Brownsche Bewegung, das Blau des Himmels, das Spektrum des schwarzen Körpers oder die Radioaktivität.

Wenn man z. B. die Molekularzahlen aus der Gleichung der schwarzen Strahlung und der Gleichung der Diffussion durch die Brownsche Bewegung eliminiert, so findet man sofort eine Beziehung, welche erlaubt, die Diffusionsgeschwindigkeit von Kügelchen mit 1 μ Durchmesser in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vorauszubestimmen, wenn man die Intensität des gelben Lichtes in der Strahlung, die von der Öffnung eines mit flüssigem Eisen gefüllten Ofens ausgeht, gemessen hat. Auf diese Weise wird ein Physiker, welcher den Ofen beobachtet, in den Stand gesetzt, einen Irrtum in den mikroskopischen Feststellungen eines anderen, welcher eine Emulsion beobachtet, aufzudecken. Und das ist möglich, ohne daß man von Molekülen zu sprechen braucht.

Aber wir sind nicht etwa unter dem Vorwande der Strenge so ungeschickt, die Mitwirkung der molekularen Größen in den mathematischen Ausdrücken der Gesetze ganz zu vermeiden, die wir ja nur mit ihrer Hilfe überhaupt erhalten haben. Das wäre nicht dasselbe, als wenn wir einer lebenden Pflanze den nun nicht mehr nötigen Stützpfahl nehmen wollten, sondern das würde auf dasselbe hinauskommen, als wenn wir ihr die Wurzeln abschneiden wollten, die sie ernähren und wachsen lassen.

* * *

Die Atomtheorie hat triumphiert. Ihre unlängst noch zahlreichen Widersacher verzichten, da sie endlich überzeugt sind, einer nach dem andern auf die Einwürfe, welche lange Zeit berechtigt und ohne Zweifel nützlich waren. Nun kann der Konflikt der Meinungen, die teils aus Klugheitsgründen, teils in kühnem Vorwärtsstreben geäußert wurden, an anderen Gegenständen entbrennen. Das Gleichgewicht zwischen ihnen

ist notwendig für den langsamen Fortschritt der menschlichen Wissenschaft.

Aber in dem Triumphe selbst sehen wir das, was die ursprüngliche Theorie an Starrem und Endgültigem hatte, verschwinden. Die Atome sind nicht jene ewigen und unteilbaren Elemente, deren unabänderliche Einfachheit allen Möglichkeiten ein Ziel setzte, wir fangen an, in ihrer, unserem Vorstellungsvermögen nicht zugänglichen Kleinheit ein unendliches Gewimmel neuer Welten zu ahnen. So entdeckt der Astronom, von Schwindel erfaßt, jenseits unserer Himmelsgrenzen, jenseits jenes Abgrundes der Finsternis, aus denen das Licht erst in Tausenden von Jahren zu uns dringt, matte Nebel, welche im Raume verloren zu sein scheinen, unendlich weit entfernte Milchstraßen, deren schwacher Schimmer uns noch den glühenden Pulsschlag von Millionen riesenhafter Gestirne enthüllt. Die Natur entwickelt dieselbe grenzenlose Freigebigkeit im Atom und im Nebelfleck, und jedes neue Mittel der Erkenntnis zeigt sie uns größer, mannigfaltiger, fruchtbarer, überraschender, schöner und reicher in ihrer unergründlichen Unermeßlichkeit.

ANHANG (1921).

Korpuskelschwärme. — Wir haben gesehen, daß jedes Atom wahrscheinlich aus einem enorm dichten Kerne, einer positiven Sonne, besteht, um die ein Schwarm von negativen Planeten kreist, welche unter einander gleich sind und gleich jenen negativen Elektronen oder Korpuskeln, welche, wenn sie sich außerhalb der Atome bewegen, die Kathoden- oder β-Strahlen bilden. Es ist weiter zu fordern, daß durch die Bewegung dieses Schwarmes nur dann Energie ausgestrahlt wird, wenn das Atom schrittweise seine Eigenschaften solange ändert, bis die Korpuskeln sich im Kerne vereinigt haben.

Da das Atom neutral ist, so ist die Kernladung ebensoviel mal so groß wie die Ladung eines Korpuskels, als die Anzahl der Planeten in dem Schwarme beträgt. Diese Kernladung, welche die Zahl der Planeten bestimmt, bestimmt gleichzeitig auch die Anordnung, den stationären Zustand und alle Eigenschaften des Schwarms. Das ist so zu verstehen, daß, wenn zwei sonst verschiedene Kerne dieselbe Ladung haben, die entsprechenden Atome die gleichen Korpuskelschwärme besitzen und sich, was ihre durch den Schwarm bedingten Eigenschaften (Spektrallinien, Kohäsion, chemische Affinität) betrifft, auch gleich verhalten. Obgleich ihre Massen verschieden sind, erhalten doch solche Atome in jedem chemischen Systeme denselben Platz. Sie werden aus diesem Grunde Isotopen genannt (Soddy). Umgekehrt müssen zwei Atome mit verschiedenen Kernladungen chemisch verschieden sein, selbst wenn sie genau dasselbe Gewicht hätten (wie z. B. das Wismuth und das aus dem Thorium stammende Blei, welche beide das Atomgewicht 208 besitzen). Nicht das Atomgewicht, sondern die Kernladung charakterisiert das Atom, das Element des Chemikers.

Man hat diese Kernladung oder, was auf dasselbe hinausläuft, die Zahl der Korpuskeln im Schwarm bestimmen können, und zwar mit Hilfe zweier sehr verschiedener Methoden. Die erste besteht darin, daß man die Diffusion der X-Strahlen maß, die wahrscheinlich die Summe der Diffusionen ist, die einzeln von den Elektronen hervorgerufen werden, welche von der vorbeieilenden Lichtwelle getroffen worden sind (Barkla). Die andere beruht auf der Messung der seitlichen Dispersion, welche diejenigen

unter den eine dünne Metallschicht durchdringenden α-Strahlen erfahren, deren geradliniger Weg plötzlich geknickt wird (wie bei den Untersuchungen von C. T. R. Wilson). Die so gemessene Dispersion kann man auch quantitativ erklären, wenn man annimmt, daß die getroffenen Zentren der Atome gleiche, punktförmige, positive Ladungen sind unter der Bedingung, daß diese Kernladungen einen bestimmten Wert haben, der eben dadurch bestimmbar ist und zwar mit einer Genauigkeit von 1% (Rutherford).

Man findet durch die zwei Methoden, daß die Zahl der Korpuskeln im Schwarm annähernd gleich der Hälfte des Atomgewichtes oder genauer gleich der Stellung (die nicht immer ganz genau definiert ist) des Atomes, die ihm die Tabelle von Mendelejeff anweist. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß die Kernladung ohne Lücken von Einheit zu Einheit wachsen kann, indem gleichzeitig jedes Mal ein Korpuskel zu dem Schwarm hinzutritt. Die Ordnungszahl jedes Elementes in der so gewonnenen Elementenfolge wird dann gleich der Anzahl von Korpuskeln, welche um ihren Kern kreisen (Van den Broek).

Das Gesetz von Moseley[1]) bestimmt endlich unzweideutig für jedes Element diese Ordnungszahl, deren tiefe Bedeutung wir nunmehr verstehen.

Jedes Element, welches von Kathodenstrahlen getroffen wird, sendet wie man weiß, X-Strahlen aus. Diese X-Strahlen enthalten, wenn man sie durch „Reflexion" an den netzförmigen Ebenen eines Kristalles spektroskopisch analysiert (Methode von Bragg), außer einem kontinuierlichem Spektrum durchaus einfarbige Strahlen, welche die dem Element „charakteristischen X-Strahlen" darstellen. Die durchdringendsten dieser Strahlen, welche man K-Strahlen nennt, und welche bekanntlich die härtesten Strahlen sind, die aus den Atomen ausgesendet werden[2]), können in eine Gruppe von einigen feinen „Linien" zerlegt werden. Diese Gruppe tritt deutlich erkennbar bei den verschiedenen Elementen auf und wird um so härter, je höher die Stelle ist, die das Element einnimmt.

Wählen wir nun irgend eine dieser die K-Strahlen bildenden Linien aus, und konstruieren wir für jedes Element einen ihr entsprechenden Punkt, dessen Abszisse die Ordnungszahl des Elementes, und Ordinate die Quadratwurzel der Wellenlänge der Linie ist, so besteht das Moseleysche Gesetz darin, daß diese Punkte genau auf eine Gerade[3]) zu liegen kommen,

---

[1]) Gefallen an den Dardanellen.

[2]) Bis 50000 Mal so hart, als das sichtbare Licht.

[3]) Welche wenig oberhalb des Koordinatenanfangs verläuft: mit anderen Worten, die Wellenlänge ist annähernd proportional dem Quadrate der Ordnungszahl.

unter der Bedingung, daß wir in der Ordnung, wie sie durch die Atomgewichte gegeben ist, die Inversionen bestehen lassen, die schon das Mendelejeffsche Gesetz gefordert hatte (z. B. Tellur vor Jod) und unter der anderen Bedingung, daß wir noch fünf bestimmte Plätze (43, 61, 75, 85, 87) zwischen Wasserstoff (1) und Uranium (92) frei lassen. Es blieben so in diesem Zwischenraume nur fünf Elemente zu entdecken (deren jedes natürlich wieder mehrere Isotopen mitbringen könnte).

Wenn wir streng nach der nunmehr festgesetzten Ordnung die Reihe der Elemente aufschreiben, so wissen wir, daß wir alsbald und zwar in derselben Ordnung, die den schon eingereihten Elementen analoge finden. Das rührt wahrscheinlich daher, daß die peripherische Anordnung des Korpuskelschwarmes ungefähr die gleiche geworden ist, so daß durch ein Hinzutreten neuer Korpuskeln, vorausgesetzt, daß sie an der Oberfläche bleiben, in beiden Fällen analoge periphere Änderungen bewirkt werden. Wenn aber unter der Einwirkung tieferer und immer komplizierter zusammengesetzter Schichten das hinzutretende Elektron, anstatt an der Oberfläche zu bleiben, in den Schwarm tiefer eindringt, so wird die Peripherie ebenso wie die Eigenschaften sich nur wenig ändern (seltene Erden?). Die am Schlusse dieses Anhangs angefügte Tafel gibt die Einteilung und die Analogien der Elemente, welche nach ihrer Ordnungszahl aufgeführt sind, wieder, und stellt in strenger Form das Mendelejeffsche Gesetz dar, wie es nach unserer heutigen Kenntnis gilt.

Bohrsche Theorie. — Wir haben festgestellt, daß der Korpuskelschwarm eines Atoms sich in einem bestimmten stationären Zustande befinden muß, solange das Atom seine bestimmten Eigenschaften bewahrt. Nun, wenn wir die Giltigkeit des Coulombschen Gesetzes voraussetzen, würde die klassische Mechanik eine unendliche Reihenfolge von Zuständen erlauben, die begrenzt wird von dem beständigsten Zustande, nämlich der Vereinigung der Planeten mit dem Zentralkerne.

Wenn wir z. B. nur das Wasserstoffatom betrachten, so könnte man für das eine Korpuskel eine unendliche Reihe von elliptischen Bahnen annehmen, die sich immer mehr um den Kern verengern.

Wir müssen deshalb die Annahme machen, daß durchaus neue Gesetze in der Atomwelt obwalten und unter allen diesen Zuständen eine Wahl treffen. Auf dieses Problem hat eine bemerkenswerte Theorie von Bohr, welche bereits weitgehende Bestätigung gefunden hat, einiges Licht geworfen.

Bohr nimmt in erster Linie an, daß der Korpuskelschwarm nur eine diskontinuierliche Reihe von stationären Zuständen, denen keine Strahlung innewohnt, annehmen kann, die unter denen ausgewählt worden sind, welche das Coulombsche Gesetz und die klassische Mechanik zuläßt.

Diese Reihe wurde bisher nur für ein Atom mit einem Korpuskel (Wasserstoff oder ionisiertes Helium) berechnet. Die möglichen Bahnen müssen dann nach Bohr derartige sein, daß die Konstante der Flächen multipliziert mit der Masse des Planeten[1]) ein ganzes Vielfaches von $\frac{h}{2\pi}$ ergibt, (h ist die Plancksche Konstante). Nimmt man kreisförmige Bahnen an, so findet man so, daß ihre Durchmesser den Quadraten der aufeinanderfolgenden ganzen Zahlen proportional sind. Der beständigste, oder besser der einzig beständige unter diesen stationären Zuständen, für die die innere Energie des Atoms ein Minimum ist, ist die kleinste Bahn. Im Falle des Wasserstoffs findet man so mühelos für den Durchmesser dieser kleinsten Bahn den Wert von 0,0001 μ. Das ist aber ungefähr die Größe, die wir vorausgesehen haben (95).

Bohr nimmt weiter an, daß ein nicht im beständigsten Zustande befindlicher Schwarm alsbald „von selbst" in einen beständigeren Zustand übergeht; dann muß er eine Energiemenge ausstrahlen, welche der Differenz Δw der Energieinhalte der beiden Zustände gleich ist. Bohr meint nun, daß diese Strahlung als einfarbiges Licht auftritt, dessen Wellenlänge gleich dem Quotient $\frac{\Delta w}{h}$ ist. Und wirklich findet er mit vollkommener Genauigkeit die Reihe der Frequenzen der Wasserstofflinien wieder, und nicht etwa nur für die Balmerserie, sondern auch für die infrarote (Paschen) und für die ultraviolette Serie, die wirklich nach der Arbeit von Bohr durch Lyman entdeckt worden ist. Noch überraschendere Beweise sind beim Helium gefunden worden. Dieses wird beim Verluste eines Korpuskels durch Ionisation zu einer Art Wasserstoff, welcher aus einem Kern mit der Ladung 2 besteht, um den ein einziges Korpuskel kreist.

Diese allerdings recht kurzen Betrachtungen geben uns wenigstens ein Verständnis dafür, daß der Korpuskelschwarm in seinem beständigsten Zustande in beträchtlicher Entfernung vom Kerne mit festbestimmten Dimensionen kreist: eine allmählig erfolgende größere Annäherung der Korpuskeln an den Kern ist unmöglich. Wir werden in gewissem Sinne als umgekehrt zu bezeichnende Systeme kennen lernen, in denen gerade die schweren Massen kreisen, und deren Dimensionen plötzlich zu einer viel geringeren Größenordnung übergehen.

Kerne. — Da wir die Masse eines Korpuskels und die Anzahl der Korpuskeln im Schwarme kennen, so sieht man nunmehr, wie man schon (95) vermutete, daß dieser Planetenschwarm, welcher einen so großen

[1]) Oder, wenn man lieber will, das Moment der Bewegungsenergie bezüglich der Anziehungskraft des Zentrums.

Einfluß auf die Eigenschaften des Elementes (dank der Anziehungen und Abstoßungen, welche er ausübt) besitzt, eine zu vernachlässigende Gesamtmasse im Verhältnis zu der des Kernes hat, in dem bis auf einige Zehntausendtel die Materie des Atomes kondensiert ist.

Richten wir jetzt unsere Aufmerksamkeit auf diesen so dichten und für unser Vorstellungsvermögen unendlich kleinen Kern. Seine Zusammensetzung liefert uns eine höchst wichtige Tatsache: Das Proutsche Gesetz ist bewiesen. Jedes Atom, oder besser jeder Kern enthält ein ganzzahliges Vielfache des Atoms oder besser des Kernes des Wasserstoffes. Wenn wir diesen Kern des Wasserstoffs, das positive Uratom, mit h, das Korpuskel oder negative Uratom mit β bezeichnen, so ist es klar, daß jegliche Materie sich aus den Uratomen h und β aufbaut.

Wir müssen nun diesen zwei wesentlichen Bestandteilen Namen geben. Das negative Uratom können wir Korpuskel[1]) und das positive Uratom Nukleon[2]) nennen.

Im besonderen ist der Kern α des Heliums, dem man die Formel $h_4 \beta_2$ geben könnte, aus 4 Nukleonen h, die durch 2 Korpuskeln β zusammengehalten werden, zusammengesetzt, so zwar daß die Kernladung den Wert von 2 Einheiten hat. Man sieht leicht ein, daß tatsächlich 2 Korpuskeln, welche an zwei entgegengesetzten Ecken eines Oktaeders angeordnet sind, 4 Nukleonen h, die sich um die durch die beiden Korpuskeln bestimmte Achse drehen, an den 4 verbleibenden Ecken in stationärem Zustande erhalten können, indem die Trägheitskräfte durch die elektrostatischen Kräfte im Gleichgeweicht gehalten werden. Hier kreisen die schweren Massen um die leichten, und die von Bohr angenommene Bedingung, die auch hier Gültigheit hat, würde für das System einen Durchmesser fordern, der nur 0,001 dessen des Wasserstoffatoms betrüge. Das genügt aber noch nicht, die Brechung der α-Strahlen (Rutherford) verlangt, daß der Radius sogar nur den 20. Teil dieser Größe hat. Das ist indessen schon ein beachtenswerter Anfang zur Erklärung der Annahme, daß die Quantengesetze auch für die Kerne ihre Geltung behalten[3]).

[1]) Diese Bezeichnung stammt vom Millikan und ist, wie es scheint, dem Namen negatives Elektron, welcher gleichfalls vorgeschlagen worden ist, vorzuziehen.

[2]) Diese Bezeichnung ist von P. Auger empfohlen worden, auch Proton wurde vorgeschlagen.

[3]) Diese Theorie wurde von Sommerfeld aufgestellt, welcher die Theorie von Bohr stark verallgemeinert, ausgedehnt und vervollkommnet hat. Man wird mit großen Interesse sein Buch über Atombau und Spektrallinien lesen.

Der Verlust Δw der potentiellen Energie muß sich, wenn 4 Nukleonen und 2 Korpuskeln in einem Heliumkern sich vereinigen, in Gestalt einer Strahlung wiederfinden, und muß auf der anderen Seite nach den von Einstein ausgesprochenen Ansichten wie jede Energieänderung einen Verlust an Trägheit zur Folge haben, der gleich $\frac{\Delta w}{c^2}$ ist, (wobei c^2 des Quadrat der Lichtgeschwindigkeit bedeutet). Nun das Gewicht von 4 Grammatomen Wasserstoff übertrifft das eines Grammatoms Helium um genau 0,03 g. Das entspricht nach jener Einsteinschen Formel der ungeheuer großen Wärmeabgabe von $7 \cdot 10^{12}$ cal. Durch Hinweis auf diesen Punkt habe ich die Folgerung ziehen können, daß diese Wärmeabgabe, wenn man annimmt, daß der Urnebel aus Wasserstoff besteht, zum mindesten eine Dauer der Sonnenstrahlung von 10^{11} Jahren nach dem augenblicklichen Stande berechnen läßt[1]).

Da der Heliumkern durch diese enorme Abgabe von Energie, die ihm wieder zugeführt werden müßte, wenn man ihn zertrümmern wollte, entstanden ist, so muß er sehr beständig sein. Es müßte auch ein Teilkern α existieren, welcher häufig in schweren Kernen enthalten ist; denn darauf weist der so häufig vorkommende, mit der Aussendung von α-Strahlen verbundene, radioaktive Atomzerfall hin. Ferner beweist dies die Tatsache, daß in der Atomgewichtstabelle häufig die Differenz zwischen zwei um 2 Stellen voneinander entfernte (oder um 2 Kernladungen verschiedene) Atome 4 beträgt.

Ebenso fragt man sich, ob der Kern eines Atoms, wenn sein Gewicht ein Vielfaches von 4 (wie beim Argon z. B. 40) ist, nicht einzig aus einer Vereinigung von Heliumkernen besteht. Aber gerade beim Argon 40, dessen Ordnungszahl 18 ist, während die Ladung dieser 10 Teilkerne 20 verlangen würde, ist das unmöglich. Indessen ist diese Annahme ernstlich diskutabel, wenn das Atomgewicht $4n$ und die Ordnungszahl gleichzeitig $2n$ ist. Das trifft nur bei Elementen zu, deren Ordnungszahl niedriger als 20 ist; die Rechnung stimmt für ungefähr $^1/_3$ unter ihnen (wie für Kohlenstoff und Schwefel) und das wäre viel, wenn man es für bloßen Zufall halten wollte.

Man müßte dann annehmen, daß α-Kerne sich trotz der Abstoßung ihrer Ladungen zu Gruppen zusammenschließen könnten. Man hat sich übrigens tatsächlich schon damit abgefunden, daß eine elektrische „Kohäsion" auf sehr kleine Entfernungen möglich ist, und wundert sich nicht, daß das Elektron, welches kein mathematischer Punkt sein kann, nicht

[1]) Das würde die Lösung des Problems des Ursprungs der Sonnenstrahlung sein (J. Perrin, Matière et Lumière Ann. de Phys. 1910 und Rev. du Mois 1920).

in Folge der gegenseitigen Abstoßung seiner verschiedenen Teile zersplittert.

Ein anderer beständiger Kern, welcher als Teilkern in den schwereren Kernen enthalten ist, ist vielleicht jenes Nebulium mit dem Atomgewicht 3, welches von Buisson und Fabry im Orionnebel entdeckt worden ist. Ich neige zu der Annahme, daß dieses Nebulium, welches aus 3 um 2 Korpuskeln kreisende Nukleonen besteht, eine Isotope des Wasserstoffs (und nicht des Heliums) ist. Einen Hinweis hierauf sehe ich in der Tatsache, daß die Differenz der Atomgewichte zwischen Atomen, deren Ordnungszahlen (oder Kernladungen) die Differenz 1 besitzen, oft 3 ist. Genauer ausgedrückt finde ich unter Einrechnung der bekannten Isotopen an die 30 Elemente, deren Atomgewicht $4n + 3m$ ist, während ihre Ordnungszahl $2n + m$ beträgt (n und m sind ganze Zahlen außer Null).

Es bleibt nun noch übrig einige leichte Kerne (wie den des Stickstoffs) zu konstruieren, in denen vielleicht das Nukleon als unabhängiger Teilkern figuriert. Auf der anderen Seite regt die Tatsache der Aussendung von β-Strahlen durch die radioaktiven Stoffe zu dem Gedanken an, daß wenigstens im Zentrum gewisser schwerer Kerne die Korpuskeln selbst als Teilkerne auftreten.

Die Nukleonen können unabhängig von einander im Innern des Kernes oder verborgen in den Teilkernen durch eine genügend starke Erschütterung ausgestoßen werden. Rutherford hat die Aussendung von Wasserstoffatomen (oder genauer von Nukleon) aus den Atomen von B, N, F, Na, Al und P, welche durch α-Strahlen des Radiums C bombardiert wurden, veranlaßt. Nukleonen werden durch Szintillationen an einem Zinksulfitschirme auf viel größere Entfernungen angezeigt, als die sind, bis zu welchen Kerne dringen, die gemäß den Stoßgesetzen sich bewegen. Nukleonen werden endlich ebenso nach rückwärts als nach vorwärts mit einer Energie ausgestoßen, welche bei Al oder P den 1,3-fachen Wert derjenigen des erregenden Geschosses erreicht (von dem ich annehme, daß es sich mit dem getroffenen Kerne unter Abspaltung von 1 Nukleon und Ausstrahlung von Energie „vereinigt").

Man wird bemerkt haben, daß dieser erste Versuch, die Anordnung und inneren Eigenschaften des Kernes in ein Bild zu fassen, keine Möglichkeit vorsieht für jene von selbst vor sich gehenden Explosionen, die heute allgemein angenommen werden, um die Radioaktivität zu erklären (110). Ich glaube in der Tat, daß ein Atom Radium z. B. weit davon entfernt, eine Art Dynamitlager zu sein, welches ein Zufall zur Explosion bringen kann, ein höchst beständiges System ist, das man

nur zertrümmern kann, wenn man ihm von außen eine beträchtliche Energiemenge zuführt. Eine Strahlung kann sie liefern, welche auf den Kern nach den gewöhnlichen Quantengesetzen, welche ihre Frequenz zu berechnen gestattet, einwirkt. Ich komme so zu dem Schlusse, daß dieses aktive Licht sich zu den X-Strahlen ungefähr ebenso verhält, wie diese zum sichtbaren Lichte. Diese Ultra-X-Strahlen können weder von der Sonne noch einer durch die Gestirne bestimmten Richtung stammen; denn die Radioaktivität ist dieselbe bei Tag und Nacht (Curie). Aber sie können, indem sie ohne wesentliche Abschwächung die Erdrinde durchdringen, aus dem glühenden Erdinnern entspringen. Die Radioaktivität der Elemente wäre dann nicht unveränderlich. Und die Urerscheinung, welche die Ursache der Ultra-X-Strahlen und aller Strahlungen der Gestirne ist, würde die im Zentrum der Gestirne erfolgende, fortschreitende Kondensation von Uratomen zu immer schwereren Kernen sein.

VERZEICHNIS DER ELEMENTE.

(Ordnungszahl, Name, Symbol, Atomgewicht, Isotopen[1]) usw.)

1. Wasserstoff H (1,0077); nachgewiesen (durch Kanalstrahlen) frei von jeglicher Isotope auf der Erde. — 2. Helium (oder besser Helion) He (4,00); frei von jeder Isotope. — 3. Lithium Li (6,94), Gemenge der Isotopen Li_{I} (7) und Li_{II} (6). — 4. Beryllium, Be (9,1). — 5. Bor B (10,9), Gemenge der Isotopen B_{I} (11) und B_{II} (10), getroffen von α-Strahlen, verliert es H. — 6. Kohlenstoff C (12,00), frei von jeder Isotope. 7. Stickstoff N (14,01), frei von jeder Isotope, getroffen von α-Strahlen, verliert es H. — 8. Sauerstoff O (16,000), frei von jeder Isotope. — 9. Fluor F (19,00), frei von jeder Isotope, α-Strahlen erzeugen H.

Nun folgt die Elementenreihe, welche in derselben Folge dem Helium und den folgenden Elementen ähneln:

10. Neon Ne (20,2), Gemenge der Isotopen Ne_{I} (20) und Ne_{II} (22). — 11. Natrium Na (23,0) verliert, getroffen durch α-Strahlen H. — 12. Magnesium Mg (24,3), Gemenge der Isotopen Mg_{I} (24), Mg_{II} (25), Mg_{III} (26). — 13. Aluminium Al (27,1) sendet durch α-Strahlen getroffen H aus. — 14. Silicium Si (28,3), Gemenge der Isotopen Si_{I} (28) und Si_{II} (29). — 15. Phosphor P (31,0), frei von jeder Isotope, sendet getroffen von α-Strahlen H aus. — 16. Schwefel S (32,06) frei von jeder Isotope. — 17. Chlor Cl (35,456), Gemenge der Isotopen Cl_{I} (35), und Cl_{II} (37). — 18. Argon A (39,9), wahrscheinlich ein Gemenge von A_{I} (40) und A_{II} (36). — 19. Kalium K (39,1), radioaktiv, sendet β-Strahlen aus, also erzeugt es wahrscheinlich ein Element der folgenden Ordnung, eine Isotope des Calciums. — 20. Calcium Ca (40,07). — 21. Scandium Sc (44,5).

Nun folgt eine Dekade von Elementen mit kleinen Atomvolumen, ohne schlechthin analoge Vorgänger:

22. Titan Ti (48,1). — 23. Vanadium V (51,0). — 24. Chrom Cr (52,0). — 25. Mangan Mn (55). — 26. Eisen Fe (55,8). — 27. Cobalt Co (58,97). — 28. Nickel Ni (58,68). — 29. Kupfer Cu (63,6). — 30. Zink Zn (65,4). — 31. Gallium Ga (70,1).

---

[1]) Wenn es mehrere Isotopen gibt, so werden sie nach der Reihenfolge ihrer Wichtigkeit angeordnet.

Nun beginnt die Analogie zu den vorigen Elementen und in derselben Reihenfolge mit dem Germanium.

32. Germanium Ge (72,5). — 33. Arsen As (74,96) frei von jeder Isotope. — 34. Selen Se (79,2). — 35. Brom Br (79,9), Gemenge von Br I (79) und Br II (81) zu genau gleichen Teilen. — 36. Krypton Kr (82,9), Gemenge von sechs Isotopen (84, 86, 82, 83, 80, 78). — 37. Rubidium Rb (85,45) radioaktiv, wie K β-Strahlen aussendend. — 38. Strontium Sr (87,63). — 39. Yttrium Y (88,7).

Nun folgt die zweite Dekade, welche Element für Element der ersten analog ist mit dem zweiten Minimum der Atomvolume.

40. Zirkonium Zr (90,6). — 41. Niob Nb (93,5). — 42. Molybdän Mo (96,0). — 43. Unbekannt. — 44. Ruthenium Ru (101,7). — 45. Rhodium Rh (102,9). — 46. Palladium Pd (106,7). — 47. Silber Ag (107,88). — 48. Cadmium Cd (112,4). — 49. Indium In (114,8).

Es folgen Elemente, welche den auf die erste Dekade folgenden analog sind.

50. Zinn Sn (118,7). — 51. Antimon Sb (120,1). — 52. Tellur Te (127,5), — 53. Jod J (126,92), frei von jeder Isotope. — 54. Xenon X (130,2), Gemenge von mindestens 5 Isotopen (128, 131, 130, 133, 135). — 55. Caesium Cs (132,8), sehr schwach radioaktiv, β-Strahlen aussendend. — 56. Barium Ba (137,37).

Es folgt die Gruppe der seltenen Erden, welche dem Sc und Y vergleichbar, aber untereinander sehr ähnlich sind:

57. Lanthan La (139,0). — 58. Cer Ce (140,2). — 59. Praseodym Pr (140,6). — 60. Neodym Nd (144,3). — 61. Unbekannt. — 62. Samarium Sm (150,4). — 63. Europium Eu (152,0). — 64. Gadolinium Gd (157,3). — 65. Terbium Tb (159,2). — 66. Dysprosium Dy (162,5). — 67. Holmium Ho (163,5). — 68. Erbium Er (167,7). — 69. Thulium Tu (168,5). — 70. Neoytterbium Ny (172). — 71. Lutetium Lu (174).

Dann die dritte Dekade, welche den vorhergehenden analog ist: 72. Celtium Ct (zweifelhaft, nur durch sein Spektrum definiert). — 73. Tantal Ta (181). — 74. Wolfram W (184). — 75. Unbekannt. — 76. Osmium Os (191). — 77. Iridium Ir (193,1). — 78. Platin Pt (195,0). — 79. Gold Au (197,2). — 80. Quecksilber Hg (200,5) Gemenge von mindestens 4 Isotopen (197, 200, 202, 204). — 81. Thallium Tl (204) und seine vergänglichen Isotopen Thorium C" (208, mit einer Periode von 3 Min.), Actinium C" (206, mit einer Periode von 5 Sek.) und Radium C" (210, mit einer Periode von 1,4 Sek.).

82. Blei Pb (207), Gemenge von Blei (206), Ende der Uraniumserie, und Blei (208), Ende der Thoriumserie. Ferner 4 radioaktive

Isotopen Ra D (16 Jahre) Th B (11 Stunden) Ac B (36 Min.) und Ra B (27 Min.). — 83. Wismuth Bi (208) und 4 radioaktive Isotopen Ra E (5 Jahre), Th C (1 Stunde) Ra C (19 Min.), Ac C (2,2 Min.) — 84. Polonium Po (210), radioaktiv (Periode 136 Tage) α-Strahlen abgebend und in Folge dessen ein Element der Ordnungszahl 82 erzeugend (Blei 206). Dann Ra A (3 Min.) und 5 andere vergängliche Isotopen mit Perioden, die kleiner als 1 Sek. sind (Ac C′, Th C′, Ra C′, Ac A, Th A). — 85. Ein unbekanntes Halogen. — 86. Radon Rn (222) oder Radiumemanation (3,85 Tage); Thoron Tn (226) oder Thoriumemanation (54 Sek.); Actinon An (218) oder Actiniumemanation (4 Sek.) — 87. Ein unbekanntes Alkalimetall.

88. Radium Ra (226,4, mit einer Periode von 1800 Jahren) und 3 Isotopen, Mesothorium I M Th I (228, mit einer Periode von 5,5 Jahren) Actinium X (11 Tage) und Thorium X (4 Tage). — 89. Actinium Ac (226, mit einer Periode von 30 Jahren) und Mesothorium II M Th II (5 Stunden). — 90. Thorium Th (232,1, mit einer Periode von $15 \cdot 10^9$ Jahren) und 5 Isotopen, Ionium Io (230, mit einer Periode von 10^5 Jahren), Radiothorium (228, mit einer Periode von 2 Jahren), Uranium X_I (24 Tage), Radioactinium (19 Tage), Uranium Y (1 Tag). — 91. Protoactinium Pa (10^4 Jahre) und Uranium X_2 (1,15 Min.) — 92. Uranium U_I (238,5, Periode $5 \cdot 10^9$ Jahre) und Uranium U_{II} (234,1, 10^6 Jahre).

TAFEL DER ELEMENTE.

(Ordnungszahlen und Symbole).

			1 H	2 He	3 Li	4 Be	5 B										
6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al										
14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 A	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga
32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 ?	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In
50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 X	55 Cs	56 Ba	57-71*	72 Ct	73 Ta	74 W	75 ?	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl
82 Pb	83 Bi	84 Po	85 ?	86 Rn	87 ?	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U							

*) Seltene Erden:

57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 ? 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tu 70 Ny 71 Lu

Für jedes Element beziehe man sich auf die entsprechende Nummer des vorhergehenden Verzeichnisses.

Das Gesetz von Mendelejeff ist giltig, da die Elemente derselben Kolonne analoge sind.

SACHREGISTER.

AUTORENREGISTER.

DRUCKFEHLER-VERZEICHNIS.

Seite 27, Zeile 18 von unten: Lespieau statt Lespiau.

„ 37, Anm., Zeile 9 von unten: $P = (p-p')\frac{D}{d}$ statt $P = p-p'\frac{D}{d}$.

40, Zeile 12 von unten: Ladung e tragen statt Ladung tragen.

51, Anm. $dn = \mathfrak{N}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{1}{U} \cdot e^{-\frac{3}{2}\frac{x^2}{U^2}} \cdot dx$

statt $dn = \mathfrak{N}\sqrt{\frac{3}{2\pi} \cdot \frac{1}{U}} \cdot e^{-\frac{3}{2}\frac{x^2}{U^2}} \cdot dx$.

56, Anm. Kinetische Theorie, Kapitel I statt L. Boltzmann, Vorlesungen usw.

86, Zeile 7 von oben: $\frac{n'}{n} = 1 - \frac{N}{RT} m \left(1 - \frac{d}{D}\right) gh$

statt $\frac{n'}{n} = 1 - \frac{RT}{N} m \left(1 - \frac{d}{D}\right) gh$.

93, Zeile 5 von oben: Costantin statt Constantin.

105, Anm., Zeile 10 und 11 von unten: $\frac{n'-n''}{X}$ statt $\frac{n'-n''}{x}$.

111, Tabelle, letzte Zeile: $8\frac{e}{4}$ und ∞ statt $8\frac{e}{4}$ und 8.

112, Anm., Zeile 5 von unten: wurden statt werden.

113, Zeile 10 von oben: $= 2{,}08$ statt $= 2{,}05$.

113, Anm. 2, letzte Zeile: abnähme statt abnehme.

115, Anm., Zeile 4 von unten: herabsinkende flüssige Kugel statt herabsinkende Kugel.

126, Anm. Zeile 2 von unten: $\frac{\partial p}{\partial v}$ statt $\frac{\delta \rho}{\delta \nu}$.

127, Zeile 14 von oben: $-\frac{RT}{N}\frac{I}{\varphi v_0}\frac{\partial v}{\partial p}$ statt $-\frac{RT}{N}\frac{I}{\varphi v_0}\frac{\delta \nu}{\delta \rho}$.

127, 15 von oben: wo $\frac{\partial v}{\partial p}$ statt $w_0 \frac{\delta \nu}{\delta \rho}$.

127, 2 von unten: kritischen statt katischen.

128, 5 von unten muß es in der Gleichung heißen und

128, 2 von unten: $\frac{\partial p}{\partial v_0}$ statt $\frac{\delta \rho}{\delta \nu_0}$.

130, 7 von oben: $-v_0\frac{\partial p}{\partial v_0}$ statt $-v_0\frac{d\rho}{d\nu_0}$.

130, 10 von oben ist zu streichen: (partiellen Differentialquotient).

130, 13 von oben fehlt vor μ_0^2 die Klammer.

132, 15 von oben: $N \cdot 10^{-22}$ statt $N \cdot 10^{22}$.

138, 16 von unten: nach Koeffizienten einzuschalten σ.

142, 3 von oben: w_λ statt $w\lambda$.

Seite 143, Zeile 16 von unten: $\mathfrak{J}_\lambda$ statt $\mathfrak{J}\lambda$.

„ 144, „ 7 von oben: N = 62 · 10^{22} statt 6,2 · 10^{22}.

„ „ „ 5 von unten: $\frac{3h\nu}{\frac{N}{e^{RT}h\nu} - 1}$ statt $\frac{4h\nu}{\frac{N}{e^{RT}h\nu} - 1}$.

„ 167, „ 7 von unten: } Elektronen statt Elektrons.
„ „ Anm. 3 letzte Zeile: }

„ 168, Zeile 13 von oben: haftenden statt hafteten.

„ 176, „ 16 von unten: vorzieht statt vorsieht.

„ 177, „ 17 von oben: unveränderlich statt veränderlich.

„ 180, „ 2 von unten: statistisches statt statisches.

„ 191, „ 1 von oben: $\frac{1}{2}\frac{4}{N}$ 3,4 · 10^{10} $[u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2] =$
statt $\frac{1}{2}\frac{4}{N}$ $[u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2] =$.

„ 202, „ 21 und 22 von oben: entfernten Atomen statt entfernte Atome.

„ 207, „ 3 von oben: (5 Tage) statt (5 Jahre).

„ „ letzte Zeile: (234,1 · 10^6 Jahre) statt (234,1, 10^6 Jahre).